

Photodesorption
von
Schwefeldioxid
von
ultradünnen Silberfilmen
auf
Silizium-Substraten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim Fachbereich Chemie

der Universität Duisburg-Essen

von

Claudia Wesenberg

Rheda-Wiedenbrück

2006

Eingereicht am : 30. Mai 2006

Tag der Disputation: 9. August 2006

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Epple

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Hasselbrink

2. Gutachter: Prof. Dr. C. Mayer

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	3
1 EINLEITUNG	5
2 GRUNDLAGEN	10
2.1 Silizium.....	10
2.2 Die oberflächenprojizierte Bandstruktur	11
2.3 Epitaktisches Wachstum von Silber auf Silizium.....	14
2.4 Adsorption und Desorption.....	18
2.4.1 Adsorption und Desorption von SO ₂	21
3 MODELLE	24
3.1 Indirekter Photodesorptionsmechanismus	24
3.2 Optische Eigenschaften dünner Silberfilme	25
3.3 Photogenerierte heiße Elektronen.....	30
4 EXPERIMENTELLER AUFBAU.....	36
4.1 Die UHV-Kammer	36
4.2 Verdampferzelle und Quarzmikrowaage	37
4.3 Der Molekularstrahl.....	38
4.4 Analytik	39

4.5	Desorptionslaser	39
5	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	41
5.1	Probenpräparation	41
5.2	Messungen	43
5.2.1	Reflektionsmessungen	44
5.2.2	TPD-Messungen	45
5.2.3	ToF-Messungen	46
5.3	Meßergebnisse	47
5.3.1	Reflektionsmessungen	47
5.3.2	TPD-Spektren	50
5.3.3	Bestimmung des Photodesorptions-Wirkungsquerschnitts	55
5.3.4	Untersuchung der Desorptionsprodukte	59
6	DISKUSSION DER MEßERGEBNISSE	63
7	ZUSAMMENFASSUNG	81
	LITERATURVERZEICHNIS	85
	VERÖFFENTLICHUNGEN	92
	DANKSAGUNG	93

1 Einleitung

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Versuche, sowohl theoretisch als auch experimentell, unternommen, um die elementaren Schritte chemischer Reaktionen an Oberflächen, insbesondere Metalloberflächen zu verstehen. Das ist von großem Interesse, da in Natur und Technik eine Vielzahl von Reaktionen an Oberflächen ablaufen. So basiert beispielsweise das Wissen über die Prozesse bei der heterogenen Katalyse auf Untersuchungen von chemischen Oberflächenreaktionen. (Der wohl bekannteste und verbreitetste Katalysator findet sich in Autos, wo die Reduktion der Abgasschadstoffe an Platin stattfindet.)

Das zentrale Anliegen der Oberflächendynamik besteht darin, unter anderem die Elektronentransferdynamik in und zwischen Substrat und Adsorbat zu untersuchen und natürlich zu verstehen.

Einen besonderen Stellenwert in der Chemie von Oberflächen nimmt die Photochemie ein. Hierbei werden Oberflächenreaktionen wie Dissoziation oder Desorption von Adsorbaten unter Lichteinstrahlung untersucht.

Es gibt eine Reihe verschiedener Anregungsmechanismen, die die Reaktion an der Oberfläche auslösen können. Der wohl bekannteste Mechanismus ist die thermische Anregung, bei welchem das Substrat durch die Zuführung von Energie eine Temperaturerhöhung erfährt. Bei einer bestimmten Temperatur kommt es zur Desorption des Adsorbats von der Oberfläche. Eine andere Ursache für die Desorption kann die direkte Anregung von Elektronen in dem adsorbierten Molekül z.B. durch Lichteinstrahlung sein. Desweiteren existiert die indirekte oder substratvermittelte Anregung, welche häufiger als die direkte Anregung für die Oberflächenreaktion verantwortlich ist. Bei dem indirekten Mechanismus werden heiße Ladungsträger im Substrat angeregt, die mit dem Adsorbat wechselwirken, sofern das Adsorbat ein erreichbares

Affinitätsniveau besitzt und das Anhängen eines zusätzlichen Elektrons an das Adsorbat dessen Dissoziation oder Desorption von der Oberfläche auslöst. Quantitativ ist dieser Mechanismus maßgeblich durch Faktoren wie die Eindringtiefe des Lichts im Substrat, die freie Weglänge der angeregten Elektronen, der Elektronentransferwahrscheinlichkeit zwischen Substrat und Adsorbat und die Lebensdauer des angeregten Zustands bestimmt.

Leider lassen es die meisten Adsorbat-Substrat-Systeme nicht zu, diese Faktoren voneinander zu entkoppeln, da die systematische Variation der Parameter in ihnen nicht möglich ist, wodurch neue Erkenntnisse über die Elektronentransferdynamik verwehrt bleibt. Die Verwendung besonderer Systeme wie Halbleiter-Metall-Schichtsystemen hingegen, wie sie in der vorliegenden Arbeit eingesetzt werden, erlauben die oben genannten Faktoren isoliert zu betrachten. Denn nun können sie über die Variation der Dicke des auf dem Halbleiter aufgetragenen Metallfilms separat betrachtet werden, da durch die unterschiedliche Filmdicke gezielt die optischen Eigenschaften des Substrats bzw. Eigenschaften der Elektronen verändert werden.

Die Dynamik im Metall-Halbleiter-System ist vor allem über die Lebensdauer der angeregten Zustände bestimmt, welche wiederum abhängig vom Material sind. Bei Metallen ist sie relativ kurz (einige Femtosekunden) [AESCHLIMANN 2000], bei Halbleitern hingegen länger. Verursacht wird dies durch die Bandlücke, die die Relaxation erschwert. Auch die Begrenzung eines Volumenkristalls auf einen dünnen Film führt zu einer erhöhten Lebensdauer. An dünnen Kupferfilmen konnten heiße Elektronen mit einer Lebensdauer von 500fs nachgewiesen werden [LISOWSKI 2003]. Durch ein zusätzliches Adsorbat an einem System verändert sich gegenüber dem System ohne Adsorbat elektronische Struktur, und es entstehen neue Relaxationskanäle, wodurch die Lebensdauer einer elektronischen Anregung verkürzt wird.

Die Kenntnis der Prinzipien der Elektronentransferdynamik ist von entscheidender Wichtigkeit bei der Untersuchung photoinduzierter Desorption

bzw. Dissoziation. Die Relaxation der heißen Elektronen und deren Transport zur Oberfläche bestimmen die Elektronenkonzentration an der Oberfläche, die ihrerseits verantwortlich für die Effizienz der photochemischen Reaktion ist.

Auch im Bereich der Photovoltaik, insbesondere der Dünnschicht-Solarzellen, sind die Ergebnisse solcher elementaren Untersuchungen von großer Bedeutung. Sie können einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Entstehung heißer Ladungsträger und deren Transport in komplexen Schichtsystemen sowie den Eigenschaften von Grenzflächen leisten. Diese Kenntnisse werden zur Verbesserung des Wirkungsgrades von Solarzellen benötigt. So könnten zudem preiswertere Materialien als bisher verwendet werden, die zudem optimalere Ladungstransfereigenschaften besitzen, was sich positiv auf die Effizienz auswirkt. Zusätzlich würde durch die Erhöhung des Wirkungsgrades das allgemeine Interesse an Solarzellen vergrößert werden, so daß letztendlich - durch den erhöhten Absatz - eine Reduzierung der Herstellungskosten stattfände.

Auch die Entwicklung moderner elektronischer Bauteile wie beispielsweise Nanodotspeicher, die viel kleiner und leistungsfähiger als herkömmliche Datenspeicher sind, basiert auf der Kenntnis der elektronischen Struktur und der Elektronendynamik in einem solchen System. Da in Bauelementen der „Nano“-elektronik die benötigten Spannungen und Ströme sehr gering sind, spielen die Effekte, die durch Grenzflächen usw. verursacht werden und die gesamte Elektronendynamik beeinflussen, eine immer größere Rolle (ballistischer Transport).

Eine interessante theoretische Überlegung bezüglich des Photodesorptions-Wirkungsquerschnitts bei der Verwendung von Dünnschichtsystemen statt Volumenkristallen stellten Zhdanov und Kasemo [ZHDANOV 1999] im Jahre 1999 an: Sie vermuteten, daß der Wirkungsquerschnitt von photoangeregten Prozessen auf Metalloberflächen erheblich vergrößert werden könnte, indem statt des Bulk-Metalls ein ultradünner Film, der auf ein Halbleiter-Substrat

deponiert wurde, verwendet wird. Die Voraussetzung dafür ist, daß die Filmdicke kleiner als die Eindringtiefe des verwendeten Lichts ist. Die Elektronen werden dann hauptsächlich im Halbleiter angeregt, können in den Metallfilm gelangen und chemische Reaktionen an der Oberfläche auslösen. Im Vergleich zur Anregung eines Bulkmetalls, sind bei der Anregung eines Halbleiters viel mehr hochenergetische Elektronen vorhanden, da deren Relaxation im Halbleiter sehr viel langsamer verläuft. Nach den Berechnungen von Zhdanov et al vergrößerte sich der Wirkungsquerschnitt bei Metallfilmen mit einer Dicke von 3nm um den Faktor 10 verglichen mit dem Wirkungsquerschnitt eines Bulkmetalls.

Die hier vorliegende Arbeit soll weitere Erkenntnisse der Dynamik optisch angeregter Zustände an Oberflächen liefern. Dazu wird der Photodesorptions-Wirkungsquerschnitt von Schwefeldioxid adsorbiert auf einem dünnen Silberfilm variabler Dicke, welcher seinerseits auf einem Siliziumsubstrat aufgedampft wurde, untersucht. Untersucht wird nicht nur die Filmdickenabhängigkeit, sondern auch der Einfluß der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts und des Einfallwinkels. Die Begründung der Verwendung des Systems SO_2 auf Ag/Si ist folgende: Die Oberflächen-Chemie von Schwefeldioxid ist wenig komplex, und es adsorbiert auf Silber reversibel molekular, was eine Ausnahme darstellt. Zudem wurde das System Schwefeldioxid auf Silber(111) bereits von verschiedenen wissenschaftlichen Gruppen untersucht und ist somit in einigen Bereichen hinreichend bekannt. Desweiteren wächst Silber auf Silizium(100) ohne Bildung von Siliciden - wie es bei Gold auf Silizium der Fall ist – in (111)-Struktur auf und bildet unter der Einhaltung bestimmter Präparationsvorschriften glatte Filme.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

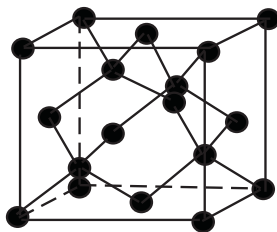
In Kapitel 2 werden sämtliche Grundlagen, die das verwendete System $\text{SO}_2/\text{Ag}/\text{Si}$ betreffen und zum Verständnis dieser Arbeit nötig sind, angesprochen. Das sich anschließende Kapitel 3 befaßt sich mit dem indirekten Mechanismus der Photodesorption und beinhaltet ein selbst entwickeltes

Modell zur Berechnung der Photodesorptions-Wirkungsquerschnittes, welches unter anderem auf den optischen Eigenschaften des Systems und der freien Weglänge der heißen Elektronen basiert. Der verwendete Versuchsaufbau mit einer Beschreibung der wichtigsten Gerätschaften findet sich in Kapitel 4. Die Durchführung der Experimente samt Messungen, Berechnung der Meßergebnisse und den Meßergebnissen selbst sind in Kapitel 5 nachzulesen. Im Kapitel 6 findet die ausführliche Diskussion der gewonnenen Ergebnisse statt, und das Kapitel 7 liefert eine kurze Zusammenfassung der kompletten Arbeit. Es folgt das Literaturverzeichnis sowie eine Liste der Veröffentlichungen und den Abschluß bildet die Danksagung.

2 Grundlagen

2.1 Silizium

Silizium, ein Halbleiter, kristallisiert in der Diamantstruktur (Bild 2.1) mit einer Einheitszellengröße (bei Raumtemperatur) von $5,43\text{\AA}$ und weist einen starken kovalenten Bindungscharakter auf. Jedes Siliziumatom besitzt vier sp^3 -hybridisierte Bindungen.



Diamantstruktur

Bild 2.1: Struktur eines Siliziumkristalls

Bei der Spaltung eines Kristalls besitzen die Atome der obersten Schicht je nach Oberflächenorientierung lediglich zwei oder drei Bindungspartner innerhalb des Kristalls, so daß die übrigbleibenden als ungesättigte Bindungen, sogenannten dangling bonds, aus dem Kristall herausragen (Bild 2.2).

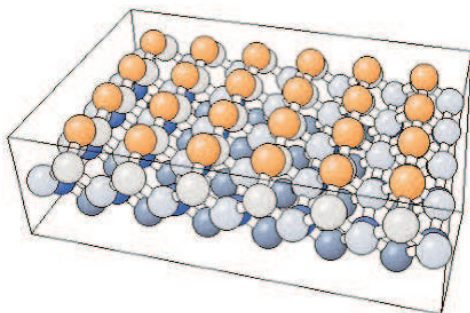


Bild 2.2: Nicht-rekonstruierte Si(100)-(1x1)-Oberfläche. Die obersten Siliziumatome sind nur an je zwei tiefer liegende Siliziumatome gebunden.

Bei Metallen können diese durch eine kleine Verschiebung der Oberflächenatome abgesättigt werden, und die Oberfläche ist dann rekonstruiert. Dadurch kommt es jedoch zu Zug- und Druckspannungen.

Die Silizium(100)-Oberfläche rekonstruiert durch Bildung einer Dimerbindung von je zwei benachbarten Atomen [CHADI 1979], wobei ein schwach bindendes Π - und ein stark bindendes σ -Molekülorbital gebildet werden [WANG 1994]. Durch die periodische Anordnung der Struktur auf der Oberfläche (Bild 2.3) entsteht eine (2×1) -Überstruktur.

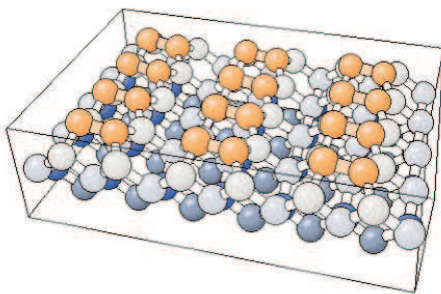


Bild 2.3: Rekonstruierte Si(100)-(1x1)-Oberfläche. Die obersten Siliziumatome gehen mit benachbarten Oberflächenatomen eine kovalente Bindung ein und bilden Dimerreihen.

Die Orientierung der Dimere ist an jeder monoatomaren Stufe aufgrund der tetraedischen Bindungsgeometrie um 90° gedreht, so daß sich Terrassen mit zueinander gedrehten Orientierungen ausbilden (vgl. Kapitel 5.1).

2.2 Die oberflächenprojizierte Bandstruktur

Das bekannte Zonenschema in reduzierter wie auch erweiterter Form liefert Informationen über die elektrischen Eigenschaften eines Metalls aus der Darstellung der Energie E in Abhängigkeit vom Wellenvektor \vec{k} . Das reduzierte Zonenschema ist eine sehr kompakte Darstellung, welche die ganze Bandstruktur der Elektronen innerhalb der ersten Brillouinzone beschreibt und besitzt im Vergleich zum erweiterten Zonenschema den Vorteil, daß die Struktur als Ganzes dargestellt werden kann. Weitaus komplizierter verhält es sich bei Betrachtung der Bandstruktur im Dreidimensionalen, da die vier

Dimensionen (E, k_x, k_y, k_z) anschaulich beschrieben werden müssen. Gelungen ist dies, indem nicht der gesamte Raum beschrieben wird, sondern lediglich einige ausgewählte Punkte, die eine hohe Symmetrie aufweisen. Dadurch ist eine zweidimensionale Darstellung möglich. In Bild 2.4 sind Punkte hoher Symmetrie in der Brillouinzone eines kubisch flächenzentrierten Gitters eingetragen. (Üblicherweise werden Punkte auf der Oberfläche der Brillouinzone mit römischen Buchstaben bezeichnet, wohingegen griechische Buchstaben für Punkte und Linien innerhalb der Brillouinzone verwendet werden. Der Mittelpunkt der Brillouinzone wird mit Γ bezeichnet.) Der Verlauf der Energie $E(k)$ wird jeweils zwischen zwei Punkten in der Brillouinzone, die eine hohe Symmetrie haben, aufgezeichnet und anschließend entsprechend aneinandergereiht. Dies resultiert in der gewünschten Darstellung der Bandstruktur (Bild 2.5).

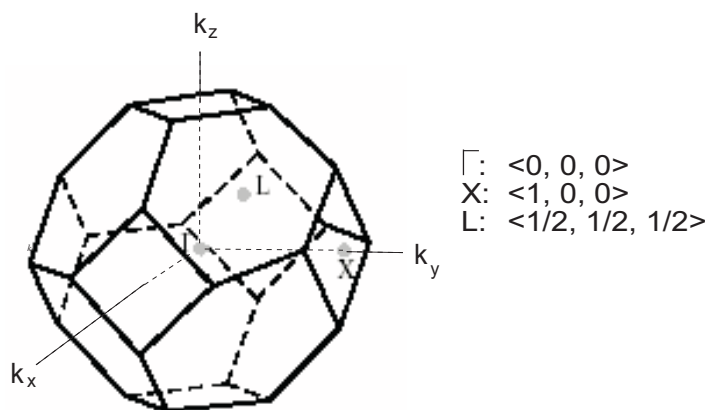


Bild 2.4: Brillouinzone eines kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitters im reziproken Raum mit eingezeichneten Punkten hoher Symmetrie und deren Koordinaten

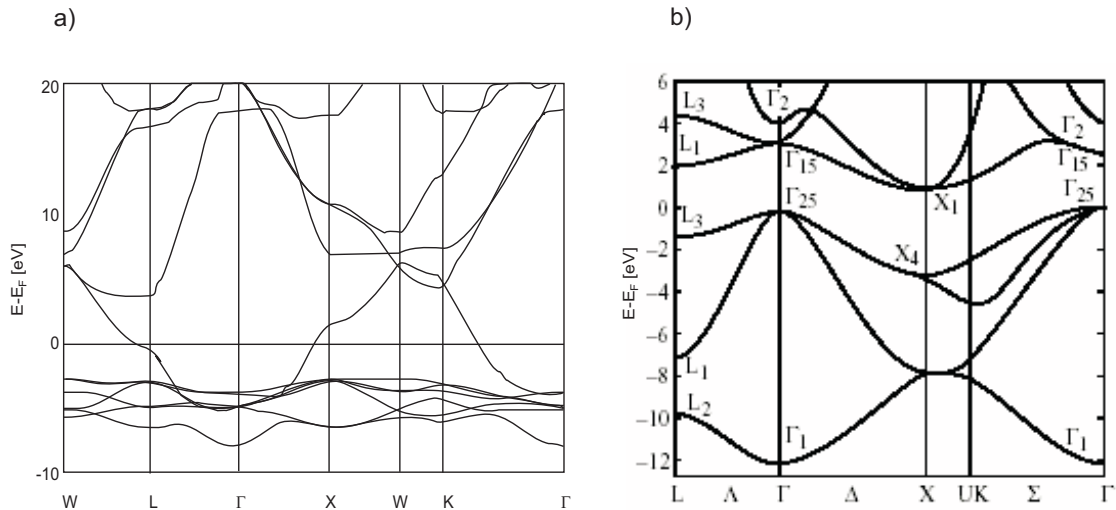


Bild 2.5: Volumenbandstruktur für a) Silber [FUSTER 1990] und b) Silizium [SINGH 1994]. Die Abzissen, hier $W - L - \Gamma - X - W - K - \Gamma$ (a) bzw. $L - \Gamma - X$ (b) beschreiben die Trajektorie durch die Brillouinzone. Diese „Spaghettibilder“ zeigen verschiedene Energiebänder, deren Energie stark vom Ort im Impulsraum abhängig ist. Die Energie von 0 eV kennzeichnet die Fermie-Energie.

Beim fcc-Gitter wird der Schnittpunkt auf der Oberfläche der Brillouinzone mit der [100]-Richtung mit X und die Verbindungslinie zwischen Γ und X mit Δ bezeichnet. Der Schnittpunkt mit der [110]-Richtung mit K und die Verbindungslinie mit Σ und der Schnittpunkt mit der [111]-Richtung mit L und die Verbindungslinie mit Λ .

Da diese Volumenbandstruktur unzureichend bei der Betrachtung der Oberflächenzustände ist, wird die oberflächenprojizierte Bandstruktur eingeführt. Diese ergibt sich durch die Projektion des Querschnitts der Bulk-Brillouinzone auf die zu untersuchende Oberfläche. In Bild 2.6 ist dies für die [100]-Richtung eines fcc-Gitters dargestellt.

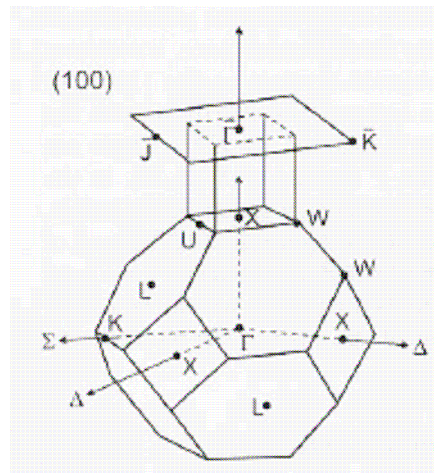


Bild 2.6: Volumen- und Oberflächen-Brillouinzone des fcc-Gitters

Die Notation der Symmetriepunkte bei der projizierten Bandstruktur unterscheidet sich von denen der Volumenbandstruktur durch einen Balken auf den Buchstaben. Zwei Beispiele für die Darstellung der oberflächen-projizierten Bandstruktur sind in Bild 2.7 zu sehen.

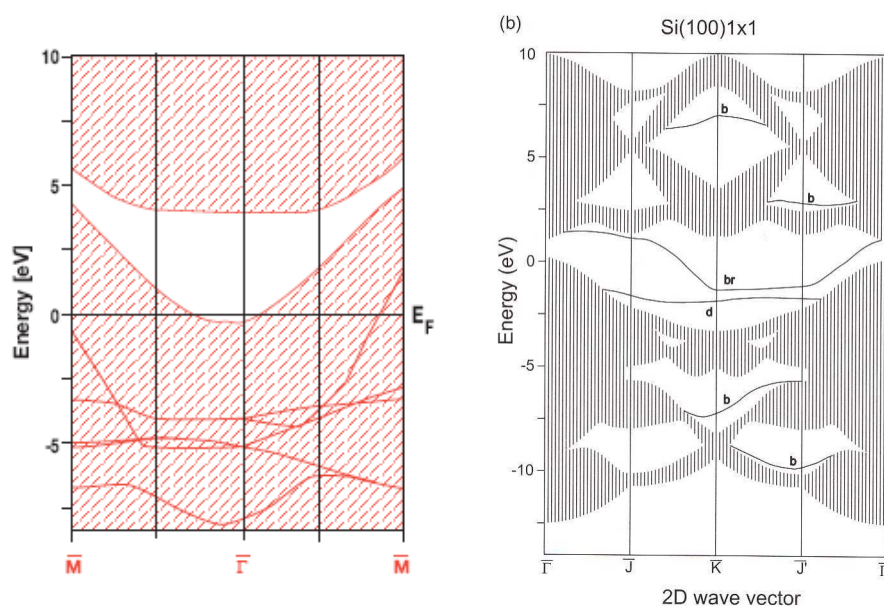


Bild 2.7: Oberflächen-projizierte Bandstruktur links von Ag(111) und rechts von Si(100)

2.3 Epitaktisches Wachstum von Silber auf Silizium

Beim Aufwachsen von Silber auf Silizium(100) bei einer Temperatur von unter 120K wird das Volmer-Weber-Wachstum, bei dem sich Cluster bzw. Inseln

bilden, unterdrückt [HORN-VON-HOEGEN 1995], und es kommt stattdessen zur Ausbildung eines amorphen Films. Dieser verwandelt sich durch Ausheilen bei einer Temperatur bis 300K in einen atomar flachen, epitaktischen Film mit einer (111)-Orientierung. Die Terrassenstruktur des Substrats führt zu einer um 90° von Terrasse zu Terrasse gedrehten Orientierung des Silberfilms (vgl. Kapitel 2.1).

Ein Vergleich der Silizium(100)- mit der Silber(111)-Oberfläche (Bild 2.8) zeigt, daß der Abstand zwischen drei Siliziumatomen in $[\bar{1}10]$ -Richtung mit $11,52\text{\AA}$ fast identisch dem zwischen vier Silberatomen ($11,56\text{\AA}$) ist. Der Gitterfehler beträgt nur 0,36%, die daraus resultierende Druckspannung ist sehr gering.

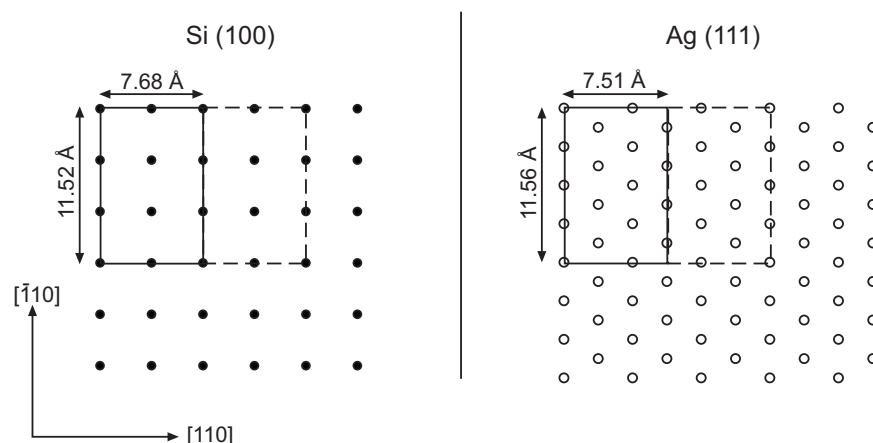


Bild 2.8: Gitterdarstellung der Oberflächenatome von Si(100) und Ag(111): Der Gitterfehler in $[\bar{1}10]$ -Richtung beträgt 0,36% und in $[110]$ -Richtung 2,2%; resultierende Spannungseffekte verschwinden nach einer Filmdicke von 18\AA .

Anders verhält es sich bei einem Vergleich der Abstände in $[110]$ -Richtung (Bild 2.8): Die Dimerreihen weisen hier einen Abstand von $7,68\text{\AA}$ auf, drei dicht gepackte Silberreihen einen Abstand von $7,51\text{\AA}$. Der Gitterfehler ist hier mit 2,2% größer als der in $[\bar{1}10]$ -Richtung, und es kommt zu einer vergrößerten Zugspannung. Allerdings machen sich diese Spannungseffekte lediglich in den ersten 18\AA des Films bemerkbar, danach ist das Silbergitter relaxiert [HORN-VON-HOEGEN 1995].

Im Gegensatz zu Filmen anderer Übergangsmetalle wie beispielsweise Kupfer, Gold, Platin u.a. auf Silizium kommt es bei der Deposition von Silber zu keiner Durchmischung der beiden Stoffe [WULFHEKEL 1997, KIM 2000, RUBLOFF 1980, MORGAN 1992, SHI 2000]. Erklärbar ist dies durch den geringen Elektronegativitäten-Unterschied von nur 0,03 und die daraus resultierende geringe Beeinflussung des Halbleiter-Ferminiveaus. Das führt zu einer geringen Veränderung der elektronischen Struktur an der Grenzfläche [MÖNCH 1995].

Die Lage des Fermi-Niveaus in einem Halbleiter ist abhängig von seiner Dotierung: Bei einem intrinsischen Halbleiter (also einem nicht dotierten) liegt das Fermi-Niveau E_F genau mittig in der Bandlücke E_G (Bild 2.9a). Wird der Halbleiter mit einem Element aus fünften Hauptgruppe des Periodensystems dotiert (n-Halbleiter) so verschiebt sich das Fermi-Niveau mit zunehmender Dotierung in Richtung des Leitungsbandes (Bild 2.9b). Bei einem p-Halbleiter (hier werden Elemente aus der dritten Hauptgruppe des Periodensystems zur Dotierung eingesetzt) verschiebt sich das Fermi-Niveau in genau die entgegengesetzte Richtung, in Richtung Valenzband (Bild 2.9c).

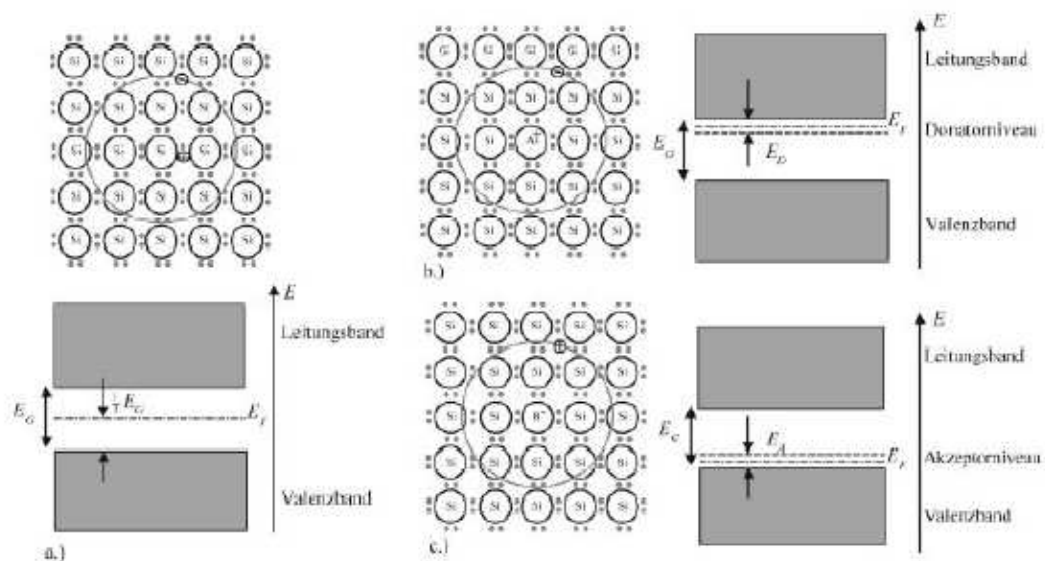


Bild 2.9: Das Fermi-Niveau ist eine Funktion der Dotierung: a) Bei einem intrinsischen Halbleiter befindet sich das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke, bei einem dotierten Halbleiter befindet sich das Fermi-Niveau in der Nähe des energetischen Niveaus der Dotierungsatome mit einer Energiedifferenz von E_D bei n-dotierten (a) bzw. E_A bei p-dotiertem (b) Silizium zu den Bandkanten.

Bei einem Kontakt zwischen Halbleiter und Metall, kommt es im thermischen Gleichgewicht zur Angleichung der zuvor unterschiedlichen Lagen der Fermi-Niveaus (Bild 2.10a). Diese Verschiebung des Fermi-Niveaus erklärt sich wie folgt: Die Leitungselektronen innerhalb des Metalls können sich frei bewegen, das Leitungsband jedoch nur unter Aufwendung der Austrittsarbeit $e\phi_{b0}$ verlassen. Beim Kontakt von Metall und n-Halbleiter (Bild 2.10b) gehen die Elektronen aus dem Halbleiter in das Leitungsband des Metalls, wodurch es zu einer Verarmungszone im Halbleiter kommt, die hauptsächlich positiv geladene Donatorionen enthält. Daraus resultiert eine Bandverbiegung des Valenz- und Leitungsbandes des Halbleiters. Die zuvor unterschiedlichen Fermi-Niveaus der beiden Materialien sind nach dem Übergang identisch.

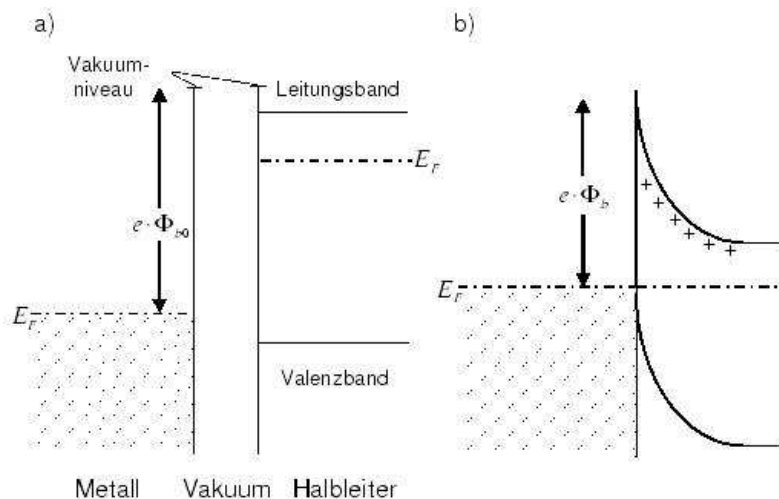


Bild 2.10: Metall und n-Halbleiter a) vor und b) nach dem Kontakt

Beim Kontakt eines Metalls mit einem p-Halbleiter diffundieren Elektronen in den Halbleiter und rekombinieren mit den Löchern. Es kommt zu einem Elektronenüberschuß im Halbleiter, und das Band krümmt sich in der Ladungszone nach unten. Für Elektronen, die aus dem Halbleiter in das Metall wandern möchten, bedeutet dies eine Erschwernis im Falle des n-Halbleiters und eine Erleichterung im Falle des p-Halbleiters, da das interne elektrische Feld die Bewegung der Elektronen beim n-Halbleiter erschwert und beim p-Halbleiter unterstützt.

2.4 Adsorption und Desorption

Bei der Annäherung eines Moleküls an eine Oberfläche kann es - abhängig von der Haftwahrscheinlichkeit - entweder inelastisch zurückgestreut werden, oder es adsorbiert. Im Falle der Adsorption muß zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden werden: Der Physisorption liegt die schwache Wechselwirkung des Moleküls mit der Oberfläche zugrunde; die Bindungsenergie ΔH_p entspricht der Stärke der Van-der-Waals-Bindungen und beträgt etwa 10-40 kJ/mol [ATKINS 1990]. Gelegentlich kommt es auch zur

„trapping desorption“ [KLEYN 2003], dabei wird das Adsorbat gefangen, und die Informationen über seine ursprüngliche Bewegung gehen verloren. Dies führt bei der Desorption zu einer cosinusförmigen Verteilung der desorbierenden Teilchen.

Demgegenüber ist bei der Chemisorption die chemische Bindung zwischen Adsorbat und Oberfläche sehr stark; die Adsorptionsenthalpie ΔH_c beträgt zwischen -40 und -1000 kJ/mol , was zu hohen Desorptionstemperaturen führt (Bild 2.11).

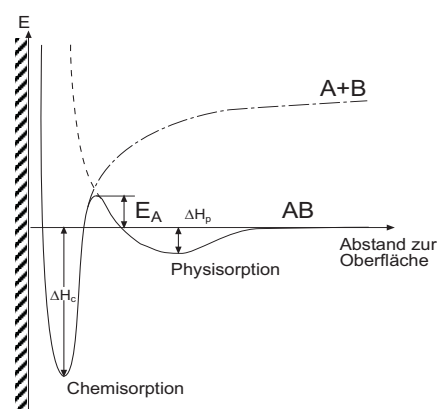


Bild 2.11: Potentialkurven der Physi- und Chemisorption eines Moleküls AB mit der Aktivierungsenergie E_A und den jeweiligen Adsorptionsenthalpien

Um das gebundene Molekül zu desorbieren, bedarf es der Zuführung von Energie, z.B. durch thermische Anregung, wie es bei der temperaturprogrammierten Desorption der Fall ist. Aber auch die direkte Anregung von Elektronen im adsorbierten Molekül führt unter Umständen zu dessen Desorption [ZIMMERMANN 1995]. Hierbei wird zwischen direkter und indirekter (oder substratvermittelter) Anregung unterschieden: Eine direkte ist beispielsweise die Photoanregung einer Bindung durch den Übergang eines Elektrons aus dem HOMO- in den LUMO-Zustand. Bei einer indirekten Anregung hingegen kommt es im Innern des Kristalls zur Bildung von heißen Elektronen und Löchern, die zur Oberfläche wandern und dort mit dem Adsorbat in Wechselwirkung können [PEREMANS 1993].

Der Energieaustausch zwischen den Substrat-Elektronen und dem Adsorbat kann mit Hilfe des sogenannten MGR-Modells beschrieben werden (Bild 2.12a), welches 1964 voneinander unabhängig von Menzel, Gomer und Redhead entwickelt und nach diesen benannt wurde [MENZEL 1964, REDHEAD 1964]).

In der ersten Phase (Phase 1) erfolgt durch eine Anregung mittels eines heißen Elektrons ein Übergang des Moleküls aus dem Grundzustand in einen antibindenden angeregten Zustand, in dem es seine potentielle Energie in kinetische Energie umwandelt (Phase 2), wodurch es zu einer Entfernung des Moleküls von der Oberfläche kommt. Das Molekül kann wieder in den Grundzustand zurückkehren (Phase 3), wobei es durch den Energiegewinn nun ausreichend Energie besitzt, um die Potentialbarriere zu überwinden, und es desorbiert. Falls die Lebensdauer im angeregten Zustand zu kurz ist, gelingt es dem Molekül nicht ausreichend Energie zur Desorption zu bekommen, und es verbleibt schwingungsangeregt im elektronischen Grundzustand (Phase 4).

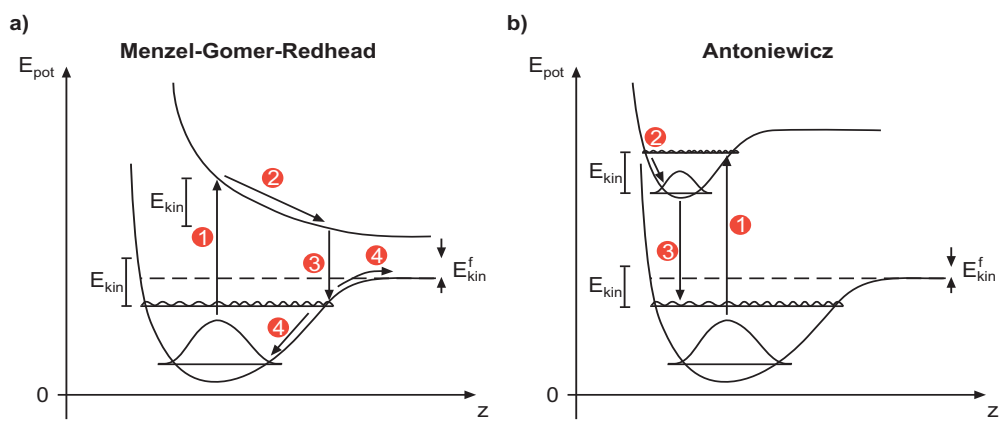


Bild 2.12: In a) das Modell nach Menzel, Gomer und Redhead, dem zufolge es durch elektronische Anregung zu einem Übergang aus dem Grundzustand in einen antibindenden Zustand kommt (1), in welchem aufgrund des repulsiven Potentialverlaufs eine Kernverschiebung und Erhöhung der kinetischen Energie stattfindet (2). Nach der Relaxation in den Grundzustand (3) ist nun ausreichend Energie vorhanden, um zu desorbieren (4). In b) das erweiterte Modell von Antoniewicz, bei welchem sich das ionisierte Adsorbat bedingt durch seine Bildladung der Oberfläche nähert (2) und durch seine Reneutralisation (3) desorbiert.

Im Jahre 1980 modifizierte Antoniewicz das MGR-Modell [ANTONIEWICZ 1980] und lieferte ein verbessertes Modell zur Beschreibung elektronen-

stimulierter Desorption physisorbierter Spezies (Bild 2.12b): Ein Adsorbat wird durch Wechselwirkung mit einem heißen Elektron positiv ionisiert (1) und gelangt unter dem Einfluß seiner Bildladung näher zur Oberfläche (2). Unterstützend wirkt hierbei noch die durch die Ionisation verringerte Pauli-Abstoßung. Durch die starke Annäherung des ionisierten Adsorbats an das Substrat erhöht sich drastisch die Wahrscheinlichkeit des resonanten Tunnelns oder der Auger-Neutralisation durch Substrat-Elektronen (3). Durch die Reneutralisierung verschwindet die Bildladung, die Pauli-Abstoßung hingegen vergrößert sich, wodurch das sich immer noch Richtung Oberfläche bewegende Adsorbat zurückgestoßen wird und vom Substrat desorbiert.

2.4.1 Adsorption und Desorption von SO_2

In der Vergangenheit wurden verschiedene Untersuchungen hinsichtlich der Adsorption und Desorption von Schwefeldioxid auf bzw. von Silber durchgeführt. Vorwiegend wurden Ag(110)-Oberflächen betrachtet [HAASE 1997, RODRIGUEZ 1990], allerdings beschäftigten sich einige Forschergruppen auch mit Ag(111)-Oberflächen. So untersuchten Wassmuth et al. [WASSMUTH 1993] das Desorptionsverhalten von Schwefeldioxid in Abhängigkeit der Adsorptionstemperatur sowie die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen. Zu der etwa gleichen Zeit stellten Pressley et al. [PRESSLEY 1992] Nachforschungen über die Wechselwirkung von niedrigenergetischen Elektronen mit SO_2 -Lagen auf Ag(111) an und verglichen diese mit Messungen aus der Photochemie, die von White et al. [SUN 1993, CASTRO 1991] durchgeführt wurden. Ganz aktuell sind die Untersuchungen von Burke und seinen Mitarbeitern [BURKE 2005], die den Einfluß einer rauhen Silberoberfläche auf den Desorptionswirkungsquerschnitt von Schwefeldioxid untersuchten.

Insgesamt wurde festgestellt, daß SO_2 auf Silber molekular adsorbiert und desorbiert. Dies stellt eine Ausnahme unter den Metallen dar, da bei der Adsorption auf den meisten anderen Metalloberflächen spontane bzw. thermisch aktivierte Dissoziation stattfindet.

Vorsicht ist bei Ergebnissen, die mit AES oder LEED gewonnen wurden, geboten, da bei diesen Meßtechniken Elektronen eingesetzt werden, die zur stimulierten Dissoziation des SO_2 führen.

In Übergangsmetall-Komplexen ist das SO_2 -Molekül gewöhnlich über das S-Atom an die Oberfläche gebunden. Die Geometrie kann planar, pyramidal oder überbrückend sein (Bild 2.13).

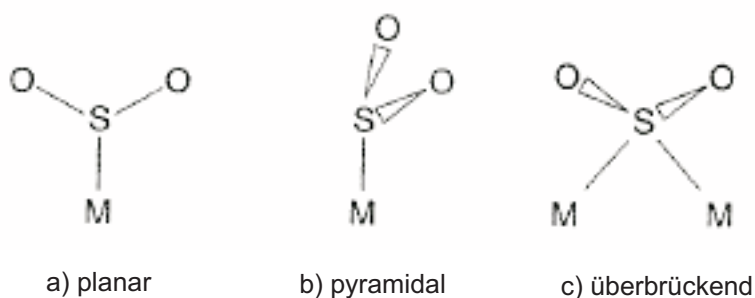


Bild 2.13: Bindungsgeometrien von SO_2 -Metall-Komplexen

Die intramolekulare S-O-Bindungslänge liegt im Bereich von 1,31 bis 1,56Å und der O-S-O-Winkel zwischen 108° und 119° [HAASE 1997].

Das TPD-Spektrum von SO_2 auf Ag(111) weist vier überlappende Peaks α_1 , α_2 , α_3 und α_4 auf (Bild 2.14) [SUN 1993], von denen α_1 (180K) und α_2 (204K) sättigbar sind und eine Desorptionskinetik 1. Ordnung besitzen [CASTRO 1991]. Der α_2 -Peak entsteht durch auf Ag(111) schwach chemisorbiertes und der α_1 -Peak durch auf Defekten chemisorbiertes Schwefeldioxid. Die Struktur des sättigbaren α_3 -Peaks (145K) ist unklar, er bildet sich bei Bedeckungen von etwa einer Monolage aus [BURKE 2005]; bezeichnet wird er als „compressed layer“. Der Multilagenpeak α_4 liegt bei 130K. Die Desorptionsenergien betragen etwa 51kJmol⁻¹ (α_1) und 44kJmol⁻¹ (α_2) (berechnet nach Redhead, vgl. Kapitel 5.2.2). Die Desorptionsenergie der Moleküle in der Multilage beträgt etwa 24kJmol⁻¹.

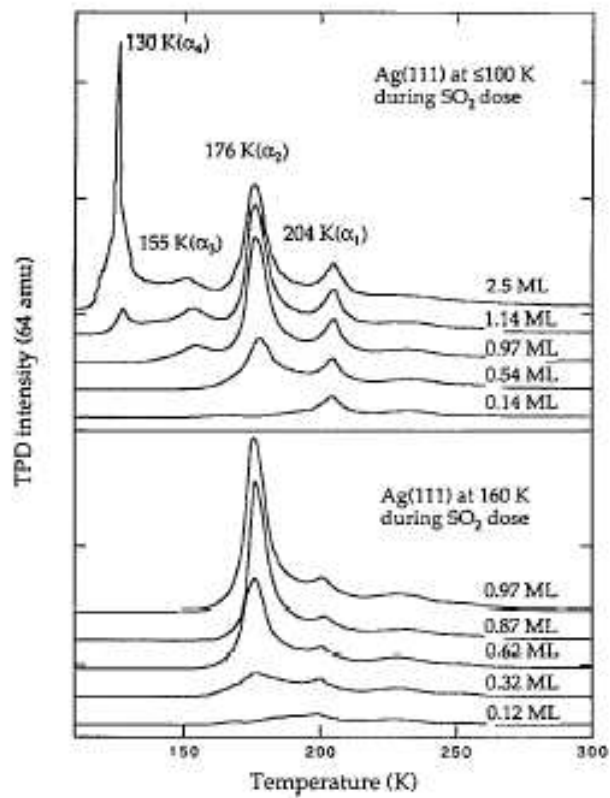


Bild 2.14: TPD-Spektren von Schwefeldioxid bei unterschiedlichen Bedeckungen [SUN 1993], erkennbar die Desorptionsspeaks α_1 , α_2 , α_3 und α_4

3 Modelle

3.1 Indirekter Photodesorptionsmechanismus

Die Photodesorption von auf Metalloberflächen adsorbierten SO_2 -Molekülen kann durch einen indirekten Mechanismus erfolgen, bei dem photogenerierte heiße Elektronen, die sowohl im Silber wie auch im Silizium entstehen, den eigentlichen Desorptionsprozeß auslösen (Bild 3.1).

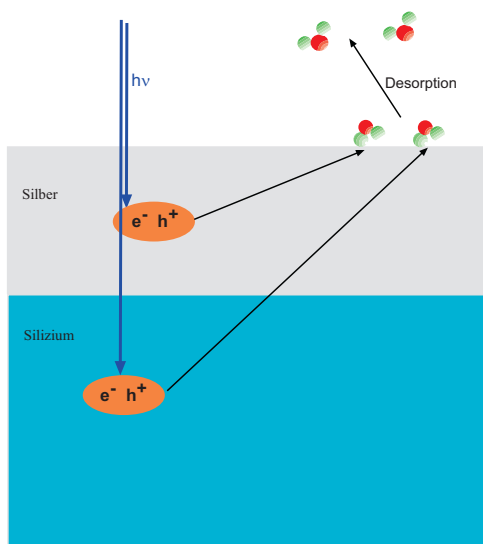


Bild 3.1: Indirekter Photodesorptionsmechanismus am System SO_2 auf $\text{Ag}(111)/\text{Si}(100)$: Die Desorption wird durch einen Elektronentransferprozeß photogenerierter, heißer Elektronen zum Adsorbat ausgelöst.

Die Anzahl dieser die Oberfläche erreichenden heißen Elektronen, die mit dem Adsorbat wechselwirken können, ist von mehreren Faktoren abhängig:

1. optische Absorptionseigenschaften des Metall-Halbleiter-Systems (als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts und der Schichtdicke des Films)
2. Transporteigenschaften heißer Elektronen (als Funktion der freien Weglänge der Elektronen)
3. Bindung des Adsorbats an das Metall

Um die Anzahl der die Oberfläche erreichenden heißen Elektronen zu berechnen, wird zunächst die Anzahl der im Schichtsystem absorbierten Photonen bestimmt (vgl. Kapitel 3.2) und anschließend unter der Voraussetzung, daß jedes Photon genau ein Elektron-Loch-Paar generiert, die Anzahl der photogenerierten Elektronen berechnet, die bis zur Oberfläche gelangen (vgl. Kapitel 3.3)

3.2 Optische Eigenschaften dünner Silberfilme

Die optischen Eigenschaften von dünnen Metallfilmen sind eine Funktion der Schichtdicke und unterscheiden sich von denen des Bulkkrystals, sofern der Film dünner ist als die eingestrahlte Wellenlänge lang.

Im Jahre 1981 entwickelte D. K. Edwards ein Modell zur Berechnung der optischen Eigenschaften von Vielschichtensystemen [EDWARDS 1981], auf welchem die folgende Berechnung basiert.

Betrachtet wird hier ein Dreischichtensystem: Vakuum (Medium 3), Silber (Medium 2) und Silizium (Medium 1). Die Reflektions- und Transmissionskoeffizienten $r_{i,j}$ und $t_{i,j}$ für p-polarisiertes Licht sind gegeben durch

$$r_{i,j} = \frac{\tilde{n}_j \cos \tilde{\Theta}_i - \tilde{n}_i \cos \tilde{\Theta}_j}{\tilde{n}_j \cos \tilde{\Theta}_i + \tilde{n}_i \cos \tilde{\Theta}_j}, \quad (3.1)$$

$$t_{i,j} = \frac{2\tilde{n}_i \cos \tilde{\Theta}_i}{\tilde{n}_i \cos \tilde{\Theta}_i + \tilde{n}_j \cos \tilde{\Theta}_j} \quad (3.2)$$

mit $\tilde{n}_j = n_j - ik_j$:komplexer Brechungsindex, $\tilde{\Theta}_i$: komplexer Winkel.

(Die Indizes beziehen sich auf das jeweilige Medium.) Über das Gesetz von Snellius stehen der komplexe Winkel $\tilde{\Theta}_i$ mit dem realen Einfallswinkel Θ_i über

$$\tilde{n}_i \sin \tilde{\Theta}_i = \sin \Theta_i \quad (3.3)$$

in Beziehung zueinander.

Sämtliche Amplituden der jeweils ober- und unterhalb der unterschiedlichen Grenzflächen ins Dreischichtensystem hinein- sowie herauslaufenden Wellen A_n^+ und B_n^- sind über folgenden Zusammenhang gegeben:

$$A_n^+ = r_{n+1,n} A_n^- + t'_{n,n+1} B_n^+ \quad (3.4)$$

$$B_n^- = r'_{n,n+1} B_n^+ + t_{n+1,n} A_n^- \quad (3.5)$$

Dabei kennzeichnet das hochgestellte Vorzeichen die Ausbreitungsrichtung der Welle

(-: ins System hinein, +: aus System heraus) und der Index n das betrachtete Medium.

Die Einführung des Faktors m_{n+1} berücksichtigt die Phasen- und Magnitudenänderung der komplexen Amplitude:

$$m_{n+1} = \exp\left(-\frac{i\tilde{n}_{n+1} \cos \tilde{\Theta}_{n+1} 2\pi d_{n+1}}{\lambda}\right), \quad (3.6)$$

d_{n+1} ist die Dicke des Mediums n+1.

Nach einigen Substitutionen gelangt man zu einem Ausdruck für die Reflektion R_2 an der Vakuum-Silber-Grenzschicht

$$R_2 = r_{3,2} - \frac{t_{2,3} m_2^2 r_{2,1} t_{3,2}}{-1 + r_{2,3} - m_2^2 r_{2,1}}. \quad (3.7)$$

Um Formeln für die Absorption des Lichts im Silberfilm sowie für die Transmission ins Siliziumsubstrat zu erhalten, bedarf es der Betrachtung der Flüsse q_n innerhalb der verschiedenen Schichten:

$$q_n = \frac{\text{Re}(E_x H_y)_n}{\cos \Theta_0} \quad (3.8)$$

mit $E_x = \cos \tilde{\Theta}_{n+1} [A_n^- - A_n^+]$ und $H_y = \tilde{n}_{n+1} [A_n^- + A_n^+]$.

Die Absorption im Silberfilm ist somit

$$A_{Ag} = q_2 - q_1 = \frac{\operatorname{Re}(E_x H_y^*)_1 - \operatorname{Re}(E_x H_y^*)_2}{\cos \Theta_0} \quad (3.9)$$

und die Transmission ins Silizium

$$T_{Si} = q_1 - q_0 = \frac{\operatorname{Re}(E_x H_y^*)_2}{\cos \Theta_0} \quad (3.10)$$

Die Reflektion R_2 , die Absorption A_{Ag} und die Transmission T_{Si} sind nur Funktionen der eingestrahnten Wellenlänge λ_i , den entsprechenden Brechungsindizes \tilde{n}_i (vgl. Tabelle 3.1) und des Einfallwinkels θ_0 .

Tabelle 3.1: Komplexer Brechungsindex bei verschiedenen Wellenlängen

λ	266 nm	355 nm	532 nm
\tilde{n}_1 (Si)	1,84-i4,429	5,68-i3,021	4,1496-i0,045
\tilde{n}_2 (Ag)	1.39-i1.342	0.204-i1.486	0.1296-i3.161
\tilde{n}_3 (Vakuum)	1-i0	1-i0	1-i0

Der folgende Graph (Bild 3.2) veranschaulicht die mit Hilfe der obigen Formeln (3.7), (3.9) und (3.10) berechneten optischen Eigenschaften eines Silberfilms im Bereich von 0-100nm Dicke bei senkrechter Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$: Die Reflektion an der Vakuum-Silber-Grenzschicht vergrößert sich mit abnehmender Filmdicke. Damit ergibt sich, daß sich die Summe aus absorbiertem und transmittiertem Teil mit abnehmender Schichtdicke verringert. Mit abnehmender Filmdicke sinkt erwartungsgemäß die Absorption des Lichts im Silber, umgekehrt verhält es sich mit der Transmission ins Silizium. Filme ab einer Dicke von etwa 40nm weisen Bulkeigenschaften auf.

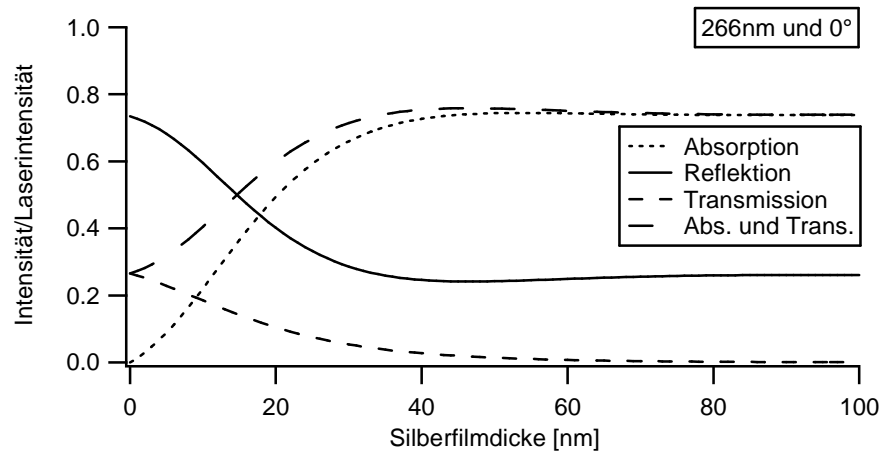


Bild 3.2: Optische Eigenschaften des Dreischichtensystems bei senkrechter Einstrahlung ($\theta_0=0^\circ$) von Licht der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$; dargestellt sind die Reflektion an der Silberoberfläche, die Absorption des Lichts im Silber, die Transmission des Lichts ins Silizium und die Summe des insgesamt absorbierten Lichts.

Sämtliche optische Eigenschaften werden zusätzlich für senkrecht einfallendes Licht der Wellenlänge 355 und 532nm berechnet. Der detaillierte Verlauf der einzelnen Kurven kann in Bild 3.3 für 355nm und in Bild 3.4 für 532nm betrachtet werden.

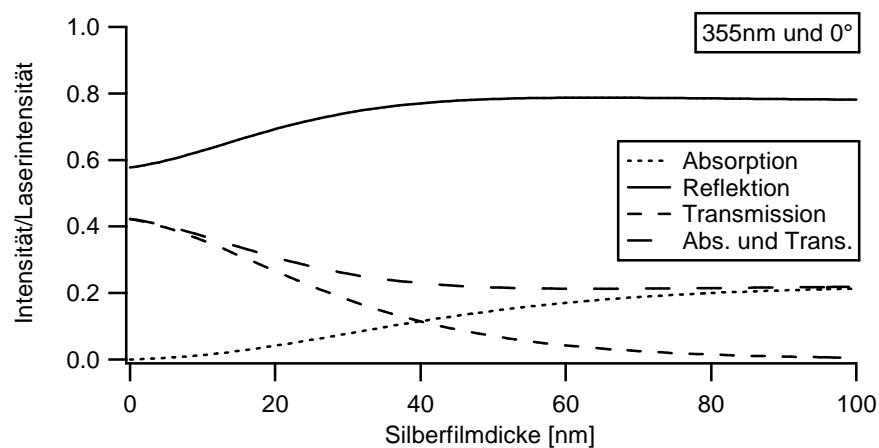


Bild 3.3: Optische Eigenschaften des Dreischichtensystems bei senkrechter Einstrahlung ($\theta_0=0^\circ$) von Licht der Wellenlänge $\lambda=355\text{nm}$; dargestellt sind die Reflektion an der Silberoberfläche, die Absorption des Lichts im Silber, die Transmission des Lichts ins Silizium und die Summe des insgesamt absorbierten Lichts.

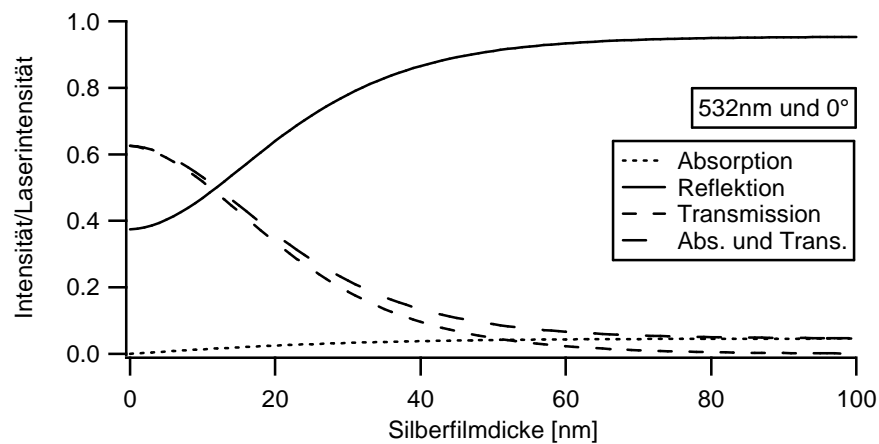


Bild 3.4: Optische Eigenschaften des Dreischichtensystems bei senkrechter Einstrahlung ($\theta_0=0^\circ$) von Licht der Wellenlänge $\lambda=532\text{nm}$; dargestellt sind die Reflektion an der Silberoberfläche, die Absorption des Lichts im Silber, die Transmission des Lichts ins Silizium und die Summe des insgesamt absorbierten Lichts.

Der Vergleich der bei den verschiedenen Wellenlängen ins System eindringenden Lichtanteile zeigt, daß bei Filmdicken oberhalb von etwa 40nm mit zunehmender Wellenlänge weniger Licht ins System gelangt. Genau umgekehrt verhält es sich bei sehr dünnen Filmen (Bild 3.5).

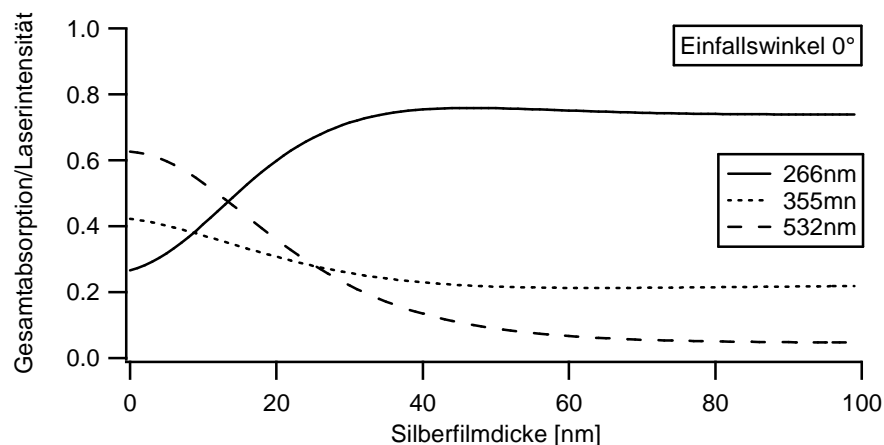


Bild 3.5: Vergleich der Gesamtabsorptionen des Schichtsystems bei unterschiedlichen Wellenlängen

Fällt das Licht unter einem Winkel von $\theta_0=55^\circ$ ein, so werden filmdickenunabhängig mehr Photonen als bei senkrechtem Einfall im System absorbiert (Bild 3.6).

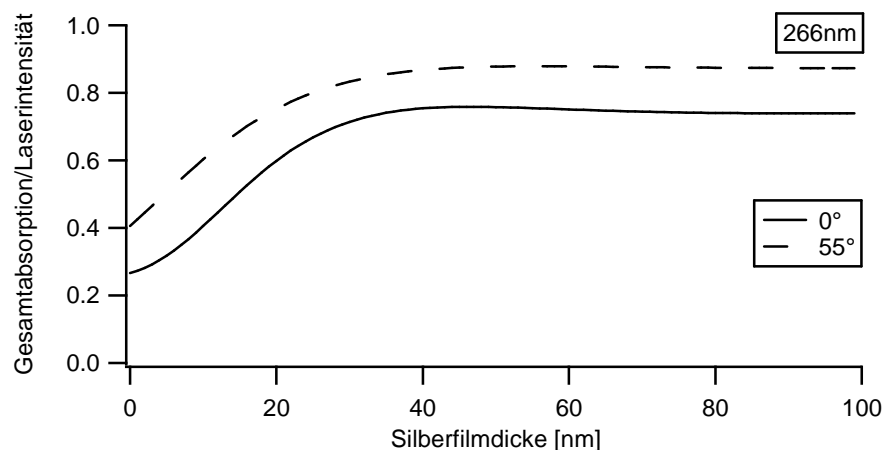


Bild 3.6: Vergleich der insgesamt im Silber und Silizium absorbierten Photonen ($\lambda=266\text{nm}$) bei zwei unterschiedlichen Einfallswinkeln

Bedingt wird dies einerseits durch die (bei schrägem Lichteinfall) geringere Reflektion am Silberfilm, wodurch insgesamt mehr Photonen in das System eindringen, und andererseits durch den um etwa 24% längeren Weg, den das Licht bei schrägem Lichteinfall im Silberfilm zurücklegen muß, um in eine bestimmte Tiefe zu gelangen. Letzteres führt zu einer erhöhten Absorption von Photonen.

Von diesen beiden Fakten ist die Transmission ins Silizium direkt abhängig. Absolut betrachtet transmittieren bei schrägem Lichteinfall mit abnehmender Schichtdicke weniger Photonen ins Silizium als bei senkrechtem Einfall.

Somit stehen bei schrägem Lichteinfall mehr Photonen, die Elektronen anregen können, zur Verfügung als bei senkrechtem Einfall, und zwar handelt es sich unabhängig von der Filmdicke um den etwa konstanten Wert von 15% von der einfallenden Lichtintensität (Bild 3.6).

3.3 Photogenerierte heiße Elektronen

Zur Berechnung der Anzahl heißer Elektronen, die im System generiert werden und die zur Vakuum-Silber-Grenzschicht gelangen, muß die Eindringtiefe der Photonen λ_{ph} sowie die mittlere freie Weglänge der Elektronen λ_e in den

unterschiedlichen Medien berücksichtigt werden. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen λ_e entspricht dem reziproken Absorptionskoeffizienten α :

$$\lambda_e = \frac{1}{\alpha} = \frac{c}{2\omega k} = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (3.11)$$

mit λ : Wellenlänge des Lichts und k : Imaginärteil des komplexes Brechungsindex \tilde{n} ; die Eindringtiefe der Photonen λ_{ph} ist gegeben durch

$$\lambda_{ph} = \frac{1.45 \cdot E_F \cdot E}{\sqrt{\frac{m^*}{m}} \cdot \arctan(\beta^{-0.5}) + \frac{\beta^{0.5}}{\beta + 1}} \cdot \frac{1}{(E - E_F)} \quad (3.12)$$

mit E_F : Fermi-Energie,

$\frac{m^*}{m}$: reduzierte Masse der Elektronen, β : Normierungsfaktor [QUINN 1962].

Die folgende Tabelle 3.2 enthält unter anderem die für das betrachtete System relevanten Eindringtiefen und mittleren freien Weglängen und Bild 3.7 zeigt die Abhängigkeit dieser Parameter (bei einem Silber-Einkristall) von der Wellenlänge.

Tabelle 3.2: Benötigte Konstanten bei verschiedenen Wellenlängen

a) Silber

λ	E_{ph} [eV]	λ_e [nm]	α [m ⁻¹]	λ_{ph} [nm]
266 nm	4.7	5.8	63000000	15.9
355 nm	3.5	10.4	51000000	19.6
532 nm	2.3	24.0	77000000	13.0

b) Silizium

λ	E_{ph} [eV]	λ_e [nm]	α [m ⁻¹]	λ_{ph} [nm]
266 nm	4.7	9.6	204000000	4.9
355 nm	3.5	17.1	107000000	9.4
532 nm	2.3	38.2	1060000	940.8

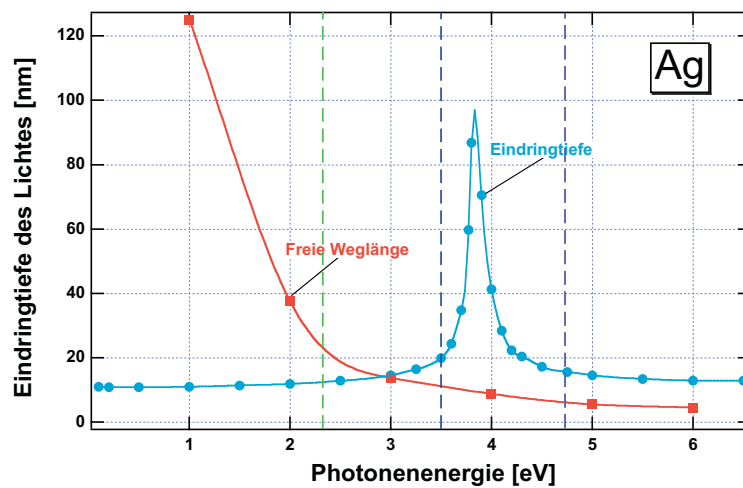


Bild 3.7: Eindringtiefe und Reflektivität des Lichts sowie die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Silber-Einkristal. Die gestrickelten Linien entsprechen den Energien der drei verwendeten Wellenlängen: 2,3eV ($\lambda=532\text{nm}$), 3,5eV ($\lambda=355\text{nm}$) und 4,7eV ($\lambda=266\text{nm}$).

Die Gesamtzahl der Elektronen $\eta_{ges.}$, die mit dem Adsorbat in Wechselwirkung treten können, setzt sich zusammen aus denen, die im Silber und denen, die im

Silizium gebildet werden, dann durch das System zur Oberfläche wandern und schließlich die Silber-Vakuum-Grenzschicht erreichen:

$$\eta_{ges} = \eta_{Ag} + \eta_{Si} \quad (3.13)$$

Um zunächst den Anteil der aus dem Silberfilm stammenden Elektronen η_{Ag} zu ermitteln, wird die Menge der in den Silberfilm eindringende Photonen benötigt. Diese ergibt sich aus der Laserintensität abzüglich des Lichtanteils R_2 , der an der Silberoberfläche sofort reflektiert wird, also $1 - R_2$. Von diesen Photonen werden einige im Film in einer bestimmten Tiefe absorbiert, was durch Exponentialfunktion, die die freie Weglänge der Photonen $\lambda_{ph,Ag}$ im Silber beinhaltet, ausgedrückt wird. Somit ist nun eine Größe gefunden worden, die der Anzahl der in einer bestimmten Tiefe absorbierten Photonen entspricht. Unter der Voraussetzung, daß jedes Photon ein Elektron generiert, entspricht diese Anzahl gerade der der angeregten heißen Elektronen. Nicht jedes angeregte Elektron kann die Oberfläche erreichen, da es beispielsweise in einer so großen Tiefe im Film entstanden ist, daß seine freie Weglänge $\lambda_{e,Ag}$ nicht ausreichend groß ist, damit das Elektron die Oberfläche erreichen kann. In diesem Fall verbleibt es im Silberfilm. Der Anteil der die Vakuum-Grenzschicht erreichenden Elektronen ist damit die Menge der insgesamt generierten Elektronen abzüglich der Elektronen, die im Silberfilm absorbiert werden. Wird dieser gefundene Ausdruck von Null bis zur Filmdicke integriert, so ergibt sich der gesuchte Wert:

$$\eta_{Ag} = (1 - R_2) \int_0^d \frac{1}{\lambda_{ph,Ag}} \exp\left\{-\frac{z}{\lambda_{ph,Ag}}\right\} \cdot \left[1 - \int_0^z \frac{1}{\lambda_{e,Ag}} \exp\left\{-\frac{z'}{\lambda_{e,Ag}}\right\} dz'\right] dz \quad (3.14)$$

mit R_2 : Reflektivität Glg. (3.7).

Die Anzahl der im Silizium entstehenden und die Adsorbat-Silber-Oberfläche erreichenden Elektronen findet sich analog, allerdings ist die Menge der ins Silizium eindringenden Photonen nun die Transmission T_{Si} , und außerdem muß berücksichtigt werden, daß die im Silizium generierten Elektronen nicht nur das Silizium durchwandern müssen, sondern zudem noch den Silberfilm. Für

letzteres ist der letzte Klammerterm in (3.15) verantwortlich. Damit ergibt sich für die Menge der im Silizium generierten Elektronen, die die Vakuum-Grenzschicht erreichen:

$$\eta_{Si} = \left(T_{Si} \int_0^{\infty} \frac{1}{\lambda_{ph,Si}} \exp\left\{-\frac{z}{\lambda_{ph,Si}}\right\} \cdot \left[1 - \int_0^z \frac{1}{\lambda_{e,Si}} \exp\left\{-\frac{z'}{\lambda_{e,Si}}\right\} dz' \right] dz \right) \cdot \left(1 - \int_0^d \frac{1}{\lambda_{e,Ag}} \exp\left\{-\frac{z''}{\lambda_{e,Ag}}\right\} dz'' \right) \quad (3.15)$$

mit T_{Si} : Transmission Glg. (3.10).

Nach Addition der beiden gefundenen Ausdrücke (3.14) und (3.15) und Ausführung der Integration über die entsprechenden Intervalle ergibt sich für die Gesamtanzahl der die Oberfläche erreichenden Elektronen:

$$\eta_{ges} = (1 - R_2) \left(\frac{1 - \exp\left\{-\left(\frac{1}{\lambda_{ph,Ag}} + \frac{1}{\lambda_{e,Ag}}\right)d\right\}}{1 + \frac{\lambda_{ph,Ag}}{\lambda_{e,Ag}}} \right) + T_{Si} \left(\frac{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{e,Ag}}\right)}{1 + \frac{\lambda_{ph,Si}}{\lambda_{e,Si}}} \right) \quad (3.16)$$

Die folgende Abbildung (Bild 3.8) zeigt den Verlauf der Kurve (berechnet mit Formel (3.16)) für die die Oberfläche erreichenden Elektronen bei den drei unterschiedlichen Wellenlängen und bei Lichteinstrahlung unter einem Einfallswinkel von 0° .

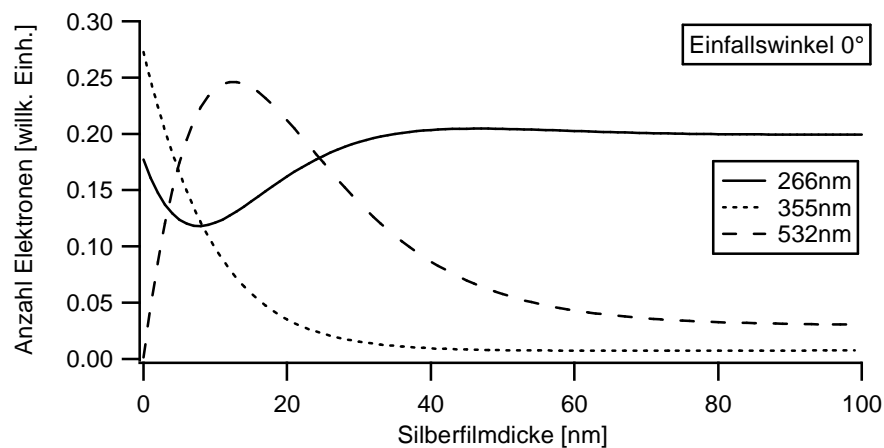


Bild 3.8: Vergleich der insgesamt im Silber und Silizium generierten und die Oberfläche erreichenden Elektronen bei unterschiedlichen Wellenlängen und festem Einfallswinkel von 0°

Bei Metallfilmen, die dicker als etwa 50nm sind, ändern sich die Kuven nur unwesentlich; festzustellen ist, daß die Anzahl der die Oberfläche erreichenden Elektronen mit abnehmender Wellenlänge ansteigt. So gelangen bei Einstrahlung von Licht mit der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$ etwa dreimal (bzw. fünfmal) so viele Elektronen an die Oberfläche wie bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=355\text{nm}$ (bzw. $\lambda=532\text{nm}$).

Bei schrägem Lichteinfall ($\theta=55^\circ$) vergrößert sich erwartungsgemäß die Anzahl der die Oberfläche erreichenden Elektronen (Bild 3.9) aufgrund der hier vergrößerten Lichtabsorption (Bild 3.6).

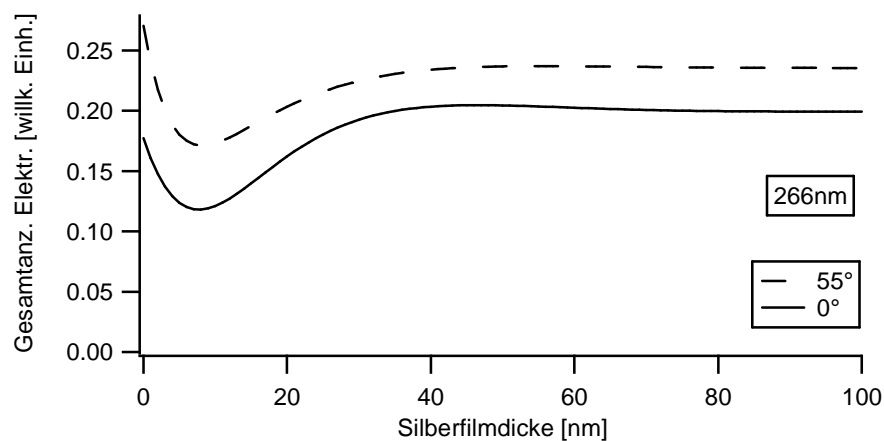


Bild 3.9: Vergleich der insgesamt gebildeten Elektronen bei einem Einfallswinkel von $\theta=0^\circ$ bzw. 55° und einer Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Die UHV-Kammer

Das Kernstück der Apparatur bildet der Ultrahochvakuum-Rezipient (Bild 4.1), der durch den Einsatz einer Kombination von einer Drehschieber-¹ und einer Turbomolekularpumpe² sowie einer Titansublimationspumpe³ auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar evakuiert werden kann.

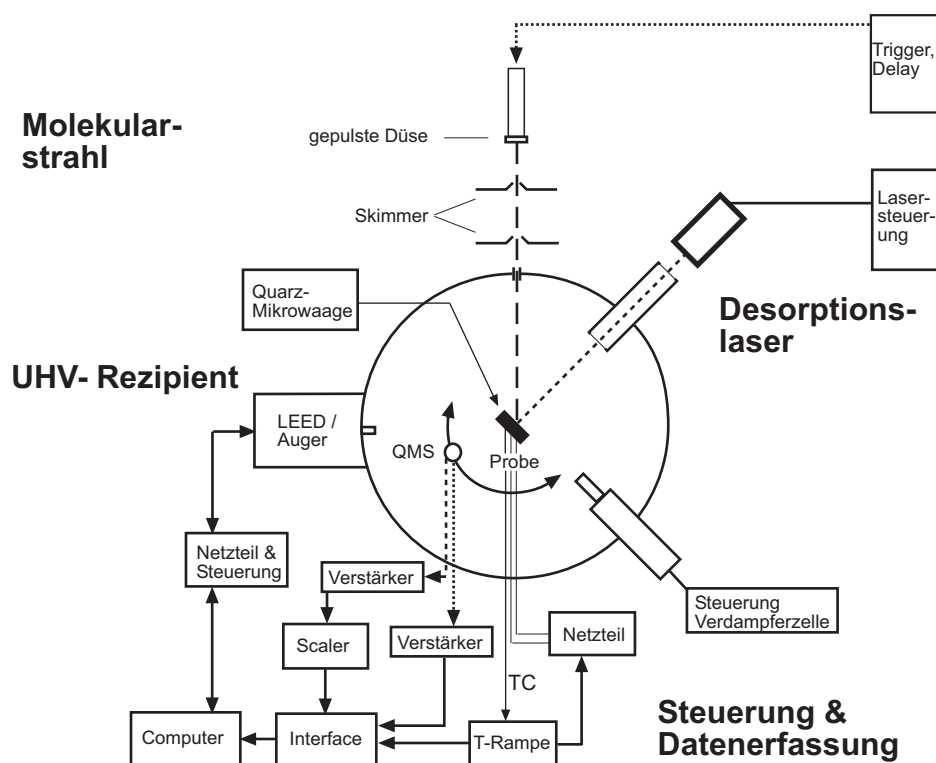


Bild 4.1: Schematischer Aufbau des Experiments

¹ Pfeiffer Vacuum Duo 016B

² Pfeiffer Vacuum TMU521

³ Varian

In dem Rezipienten befindet sich die Probe, welche an einem in sämtliche Richtungen beweglichen und rotierbaren Manipulator befestigt ist. Durch Befüllen des Probenhalters (Bild 4.2) mit flüssigem Stickstoff, kann die Probe thermisch auf eine Temperatur von etwa 100K abgekühlt werden. Erwärmt wird sie elektrisch durch das Anlegen einer Heizspannung. Zur Messung der Temperatur dient ein Thermoelement des Typs K (NiCr/Ni).

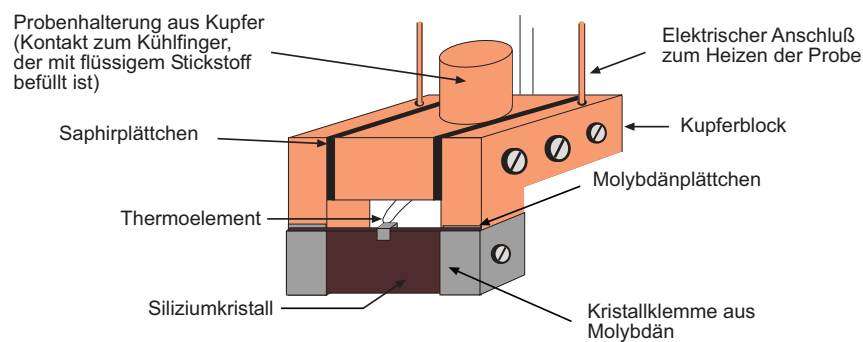


Bild 4.2: Probenhalter

4.2 Verdampferzelle und Quarzmikrowaage

Zum Aufdampfen der Metallfilme auf das Substrat findet eine Elektronenstrahlverdampferzelle⁴ Verwendung, in welcher das Evaporat durch einen Elektronenstrahl so stark erhitzt wird, daß es thermisch verdampft und die Zelle als effusiver Strahl verläßt. Auf dem Substrat wird so ein Film mit einem Durchmesser von etwa 0,9cm hergestellt.

Die Dicke des aufgedampften Silberfilms wird mit einer Quarzmikrowaage⁵ bestimmt. Diese ist unterhalb des Probenhalters befestigt und ermöglicht somit in situ eine Kontrolle der Aufdampftrate.

Das Herz der Waage ist ein Schwingquarz, der durch einen externen Schwingkreis mit einer Frequenz von 5MHz, der sog. Resonanzfrequenz f_0 , zur Oberflächen-Scherschwingungen angeregt wird. Durch das sich auf dem Quarz

⁴ Omicron, EFM 3

⁵ Intelmetric IL 150

ablegende Evaporat verändert sich die Masse und damit die Frequenz mit des Quarzes um Δf :

$$\Delta f = - \frac{2 \cdot f_0^2 \cdot \Delta m}{A \sqrt{\mu \cdot \rho}} \quad (4.1)$$

Hierin bezeichnet ρ die Dichte und μ das Schermodul des Quarzes, A die bedeckte Fläche und Δm die Massenzunahme durch das Evaporat.

So entspricht beispielsweise die Deposition einer Monolage Silber (das entspricht etwa 0,24nm) der Masse von 95,4ng und führt zu einer Frequenzveränderung von 6033Hz.

4.3 Der Molekularstrahl

Zur Erzeugung des Molekularstrahls (Bild 4.3) gelangt Gas durch die gepulste Einlaßdüse⁶ in das Kammer-System. Dieses besteht aus drei Pumpstufen, die durch den Einsatz von Öldiffusionspumpen⁷ evakuiert werden. In der ersten Pumpstufe liegt ein Druck von etwa 10^{-6} mbar, in der zweiten etwa 10^{-7} mbar und in der letzten etwa 10^{-8} mbar vor. Durch die Verwendung von flüssigstickstoff-gekühlten bzw. wasser-gekühlten Dampfsperren⁸ wird ein weitgehend ölfreies Vakuum erzeugt. Die Übergänge zwischen den einzelnen Pumpstufen erfolgt durch Skimmer. Bevor der Molekularstrahl durch ein Schrägsitzventil in den UHV-Rezipienten gelangt, passiert er eine Lochblende zur Reduzierung seines Durchmessers.

⁶ General Valve, Type 9; Düsenöffnung: 275µm, Repititionsrate: 25 Hz, Düsen-Öffnungszeit: 352µs

⁷ Varian VHS1200X

⁸ Varian, NRC-1200 LN

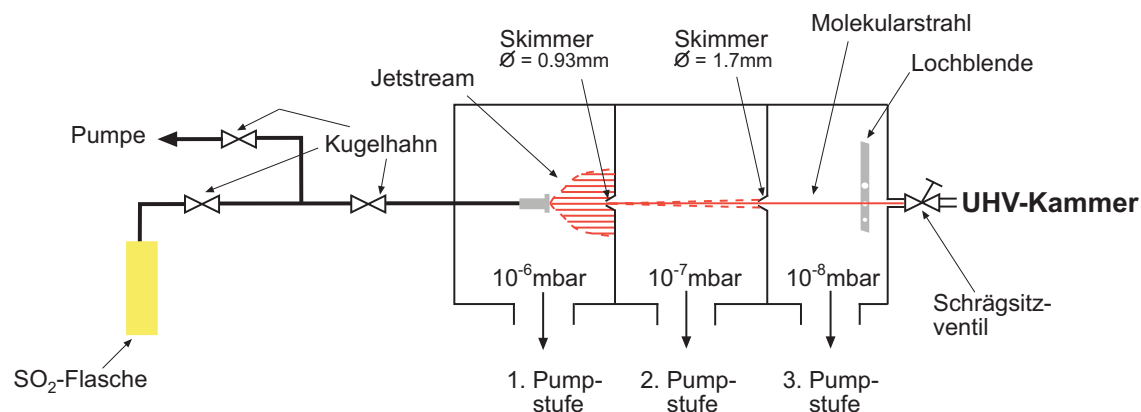


Bild 4.3: Schematischer Aufbau der Molekularstrahlapparatur

So gelingt es einen Molekularstrahl mit sehr geringem, variablem Strahldurchmesser zu erzeugen, dessen Moleküle innerhalb des Strahls eine enge Energieverteilung besitzen. Zudem wird der Druck in der UHV-Kammer beim Einsatz des Molekularstrahls nur sehr gering beeinflusst [Mödl 1987].

4.4 Analytik

Zur Charakterisierung der Oberfläche dient ein LEED/Auger-System⁹, das in Kristallrichtung beweglich ist und so direkt vor der Probe positioniert werden kann. Zur Restgasanalyse, zur Messung von temperatur-programmierter Desorption (TPD) und zur Aufnahme von Flugzeitmessungen (TimeofFlight, ToF) dient ein Quadrupolmassenspektrometer¹⁰. Der auf einem Drehteller angebrachte Meßkopf läßt sich in einem Abstand von 55mm kreisförmig um die Probe herum bewegen, so daß winkelaufgelöste Messungen möglich sind.

4.5 Desorptionslaser

Zur Photodesorption wird ein Nd:YAG-Laser¹¹ verwendet, der Licht der Wellenlängen 532nm, 355nm und 266nm erzeugt. (Diese Wellenlängen

⁹ Specs ErLEED digital

¹⁰ QMG 311, Balzers

¹¹ Polaris, New Wave

entsprechen der zweiten, dritten und vierten Harmonischen der Fundamentalen.)

Der Laserstrahl gelangt auf möglichst direktem Weg durch ein MgF-Fenster der UHV-Kammer zur Probe und trifft diese unter dem gewünschten Einfallswinkel. Die den verwendeten Wellenlängen entsprechenden Energien und Pulsdauern können Tabelle 4.1 entnommen werden.

Tabelle 4.1: Eigenschaften des Nd-YAG-Lasers

Wellenlänge λ	532 nm	355 nm	266 nm
Photonenenergie	2.3 eV	3.5 eV	4.7 eV
Pulsdauer (nach Hersteller)	6 ns	5 ns	5 ns

5 Versuchsdurchführung

5.1 Probenpräparation

Der verwendete Siliziumkristall¹² hat eine Breite von 16mm, eine Höhe von 5mm, ist 525µm dick und wird nach Einbau in der UHV-Kammer durch Erhitzen und anschließendes Flashen auf etwa 1300K gereinigt. Dabei ist darauf zu achten, daß der Hintergrundsdruck 10^{-10} mbar nicht überschreitet.

Informationen über die Reinheit der Oberfläche liefert die Aufnahme eines AES-Spektrums (Bild 5.1 links).

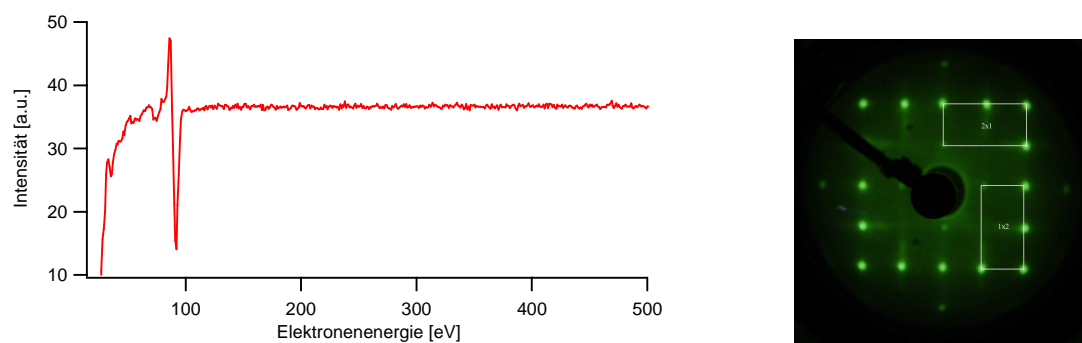


Bild 5.1: Links: AES-Spektrum von reinem Silizium; Peaks, die durch Verunreinigungen entstehen, liegen nicht vor; rechts: LEED-Bild einer reinen Si(100)-Oberfläche mit eingezeichneten Überstrukturen

Charakteristisch für eine reine Siliziumoberfläche ist der starke LMM-Peak bei 92eV und das Fehlen anderer Peaks, die durch Verunreinigungen aufträten, beispielsweise ein Peak bei 270eV, der von Kohlenstoff verursacht wird.

Nach der Reinigung des Siliziums wird ein Silberfilm¹³ erforderlicher Dicke bei einer Kristalltemperatur von etwa 110K aufgedampft. Die Probe darf maximal

¹² n-Typ, antimondotiert, (100)-orientiert, <0,2° Fehlneigung

¹³ Silberdraht, Ø 1mm, Reinheit 99,99% von MatecK

eine Temperatur von 130K besitzen, damit die Ausbildung eines geschlossenen Silberfilms gewährleistet ist [SCHMIDT 1994]. Anschließend wird die Probe langsam aufgetaut, wodurch sich ein glatter und geschlossener Film ausbilden kann. Es ist unbedingt darauf zu achten, den mit Silber bedeckten Kristall nicht über Raumtemperatur zu erwärmen, was das Aufreißen des Filmes zur Folge hätte.

Auskunft über die Reinheit des aufgedampften Filmes liefert auch hier wieder die Aufnahme eines AES-Spektrums (Bild 5.2). Zu erkennen sind die für Silber charakteristischen, ausgeprägten MNN-Signale bei 266eV, 304eV, 351eV und 354eV [DAVIS 1976]. Da weder die für Silizium spezifischen Peaks noch andere Peaks, die von Verunreinigungen stammen könnten, nachweisbar sind, kann von einem geschlossenen und sauberen Silberfilm ausgegangen werden.

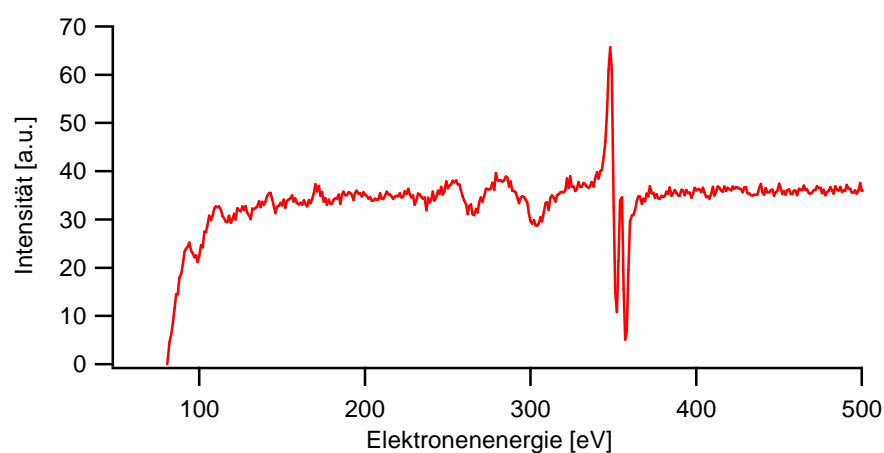


Bild 5.2: AES-Spektrum eines Silberfilms auf Silizium

Um Aufschlüsse über die Oberflächentopographie des mit Silber bedeckte Silizium zu bekommen, werden Untersuchungen mit einem Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscopy, AFM) an Luft durchgeführt (Bild 5.3). Zu erkennen sind große flache Terrassen mit Stufenkanten, die dieselben Charakteristiken aufweisen wie die des unterliegenden Substrates.

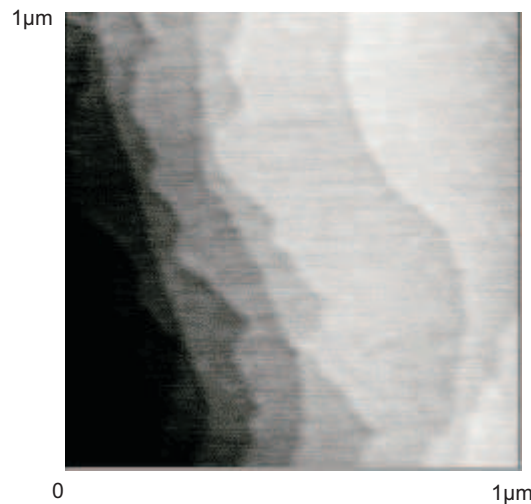
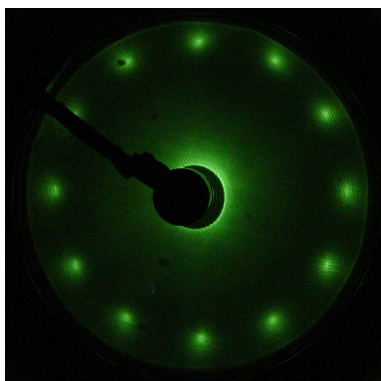


Bild 5.3: AFM-Aufnahme einer mit 5nm Silber bedeckten Silizium(100)-Oberfläche; erkennbar sind die Terrassen des Siliziumsubstrates und der Wechsel von glatten und rauen Stufenkanten.

LEED-Bilder (Bild 5.4) des mit einem Silberfilm bedeckten Siliziums weisen die erwartete 12zählige Symmetrie auf wie bereits in Kapitel 2.3 diskutiert.

a)



b)

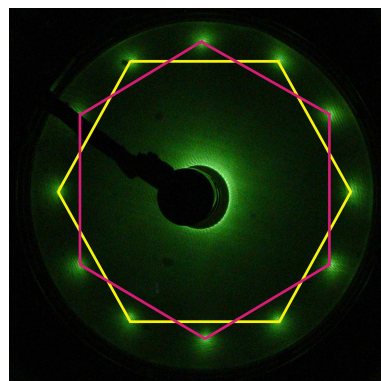


Bild 5.4: LEED-Bilder einer mit einem 5nm dicken Silberfilm bedeckten Silizium(100)-Oberfläche. Zu erkennen ist in a) die Überlagerung zweier um 90° zueinander verdrehten hexagonaler LEED-Muster, die in b) anschaulich mit zwei eingezeichneten Sechsecken dargestellt sind.

5.2 Messungen

Vor Beginn der eigentlichen Messungen wird die Probe mit 1200 Pulsen Schwefeldioxid¹⁴ aus dem Molekularstrahl bei einer Temperatur von 150K

¹⁴ Messer-Griesheim, Reinheit 99,999 Vol.-%

begast (vgl. Kapitel 4.3). Durch die hohe Proben­temperatur, die deutlich oberhalb der Multilagen-Desorptionstemperatur von 130K liegt, wird die Bedeckung mit nur einer Monolage Schwefeldioxid gewährleistet [SUN 1993].

Die Halbwertsbreite eines SO_2 -Pulses beträgt etwa 350 μs . Der Gaspuls hat eine mittlere Geschwindigkeit von $v=611\text{ms}^{-1}$, woraus sich eine kinetische Energie von $E_{\text{kin}}=124\text{meV}$ ergibt.

5.2.1 Reflektionsmessungen

Um die Richtigkeit der Verwendung der Fresnel-Formeln (vgl. Kapitel 3.2) bei dem vorliegenden System, bei welchem ultradünne Filme mit einer Dicke deutlich unterhalb der eingesetzten Wellenlänge untersucht werden, zu verifizieren, wurden Reflektionsmessungen als Funktion der Filmdicke (bei den drei verwendeten Wellenlängen) durchgeführt. Ein Vergleich dieser Messungen mit den nach Fresnel berechneten Reflektionskurven soll zeigen, ob die Fresnel-Gleichungen auch bei ultradünnen Filmen angewendet werden dürfen.

Die Messungen werden außerhalb der UHV-Kammer an Luft durchgeführt. Um zunächst einen Wert für 100%ige Reflektion zu erhalten, der als Referenz der an den Filmen gemessenen Reflektivität dient, trifft der Laserstrahl unter einem Einfallswinkel von etwa 2° auf einen 1785mm entfernt stehenden Spiegel, welcher im Idealfall das Licht zu 100% reflektiert. Das reflektierte Licht wird auf den Detektor¹⁵ fokussiert, und die Intensität bestimmt. Zur Durchführung der Reflektionsmessungen an Silberfilmen, wird im Versuchsaufbau der Spiegel durch die Probe mit gewünschter Filmdicke ersetzt. Die hierbei gemessenen Intensitäten werden auf die Referenzmessung normiert und gegen die Schichtdicke aufgetragen.

¹⁵ Molelectron J4-09

5.2.2 TPD-Messungen

Nach der Adsorption des SO_2 auf dem Silberfilm beginnt die eigentliche Messung: Dazu wird der Kristall elektrisch, von einem PID-Regler gesteuert, erwärmt, während das Massenspektrometer (QMS) die desorbierenden Gasmoleküle detektiert.

Die Heizrate β beträgt 2,5 K/s.

Die Desorptionsrate $\frac{d\Theta}{dt}$ für einen Desorptionsprozeß wird allgemein durch die Wigner-Polanyi-Gleichung gegeben [KING 1975]:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = \nu_x \cdot \Theta^x \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT}\right) \quad (5.1)$$

mit ν_x : präexponentieller Faktor der vorliegenden Desorptionsordnung x , R : allgemeine Gaskonstante, T : Temperatur, Θ : Oberflächenbedeckung und ΔE_{des} : Desorptionsenergie. Bei dem hier untersuchten System SO_2/Ag handelt es sich um einen Desorptionsprozeß erster Ordnung, bei welchem der präexponentielle Faktor ν_1 mit 10^{13} s^{-1} angegeben wird [HENZLER 1994], was in etwa der Schwingungsfrequenz eines adsorbierten Moleküls entspricht. Nach Redhead et al [REDHEAD 1962] findet zur Berechnung der Desorptionsenergie (bei Prozessen erster Ordnung) folgende empirische Gleichung Anwendung:

$$\Delta E_{des} = RT \left(\ln \frac{\nu_1 T}{\beta} - 3.64 \right) \quad (5.2)$$

Durch den Ionisationsprozeß im QMS kommt es bei SO_2 zur Dissoziation in kleinere Moleküle, weshalb Signale, die vom SO_2 stammen, bei unterschiedlichen Massen zu finden sind, wie das Cracking-Pattern [CORNU 1975] zeigt. Bei den durchgeführten Messungen wird die Masse 48 detektiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Photodesorption von auf Silberfilmen adsorbiertem SO_2 untersucht. Dabei wird einerseits die Filmdicke im Bereich

von 5 bis 60nm variiert (Zusätzlich werden noch Messungen an einem Silbereinkristall durchgeführt, die das Verhalten eines unendlichen dicken Films repräsentieren.), andererseits wird die Wellenlänge des Photodesorptionslasers geändert (266, 355 und 532nm). Bei diesen Messungen ist der Laser-Einfallswinkel senkrecht zur Oberfläche. Abschließend werden Messungen bei schrägem Einfall ($\theta=55^\circ$) von Licht der Wellenlänge 266nm in Abhängigkeit der Silberfilmdicke (5 bis 21nm) durchgeführt. Bei allen durchgeführten Experimenten ist das Licht p-polarisiert.

5.2.3 ToF-Messungen

Da TPD-Messungen lediglich Informationen über die Quantität eines Desorptionsproduktes liefern, werden Flugzeit(TimeofFlight, ToF)-Messungen durchgeführt, die Aussagen über die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Teilchen liefern.

Dazu wird während des Photodesorptionsprozesses das Einzelionen-Signal des QMS verstärkt durch einen Hochfrequenzverstärker¹⁶ an einen zeitauflösenden Einzelpulszähler (Scaler)¹⁷ weitergeleitet. Dieser registriert zeitaufgelöst die nach einem Lasertriggerpuls ankommenden Signale und ordnet sie entsprechenden Kanälen zu, so daß nach beendeter Messung ein graphische Darstellung der Anzahl von Pulsen, die in einem bestimmten Zeitintervall liegen, vorliegt.

In dieser Arbeit werden Flugzeitspektren in Abhängigkeit der Filmdicke (7nm und Silber-Einkristall) und der Wellenlänge ($\lambda=266\text{nm}$, $\lambda=355\text{nm}$ und $\lambda=532\text{nm}$) aufgenommen.

Der Abstand zwischen Kristall und Detektor beträgt 55mm, der Winkel etwa 5° . Für die Aufnahme eines Spektrums werden 1000 Laserpulse verwendet.

¹⁶ Ortec VT 120B

5.3 Meßergebnisse

5.3.1 Reflektionsmessungen

Die Reflexionsmessungen dienen der experimentellen Bestimmung der Reflektivitäten des einfallenden Lichts an den verschieden dicken Silberfilmen und bei verschiedenen Wellenlängen (vgl. Kapitel 5.2.1). Die Größe des systematischen Fehlers, der durch den apparativen Aufbau bedingt ist, wird durch Reflektionsmessungen an einem theoretisch zu 100% reflektierenden Spiegel bestimmt: In Abhängigkeit der Wellenlänge wird die Intensität des einfallenden wie des reflektierten Lichts über je drei Messungen bestimmt, und der Mittelwert wie die prozentuale Abweichung ermittelt (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: *Gemittelte Intensitätsmessungen als Funktion der Wellenlänge*

λ [nm]	einf. Int. [μ J]	refl. Int. [μ J]	Abweichung [%]
266	247 \pm 18	184 \pm 17	25,5
355	141 \pm 6	127 \pm 4	9,9
532	211 \pm 17	176 \pm 15	16,6

Unter Berücksichtigung der Abweichungen werden die Reflektivitäten fünf verschieden dicker Filme (4,7nm, 5,9nm, 8,5nm, 17,6nm und Einkristall) bei drei unterschiedlichen Wellenlängen (266nm, 355nm und 532nm) bestimmt und mit den theoretisch (mit Hilfe der Fresnel-Formeln) berechneten verglichen (Bild 5.5).

¹⁷ Stanford Research Systems, SR 430

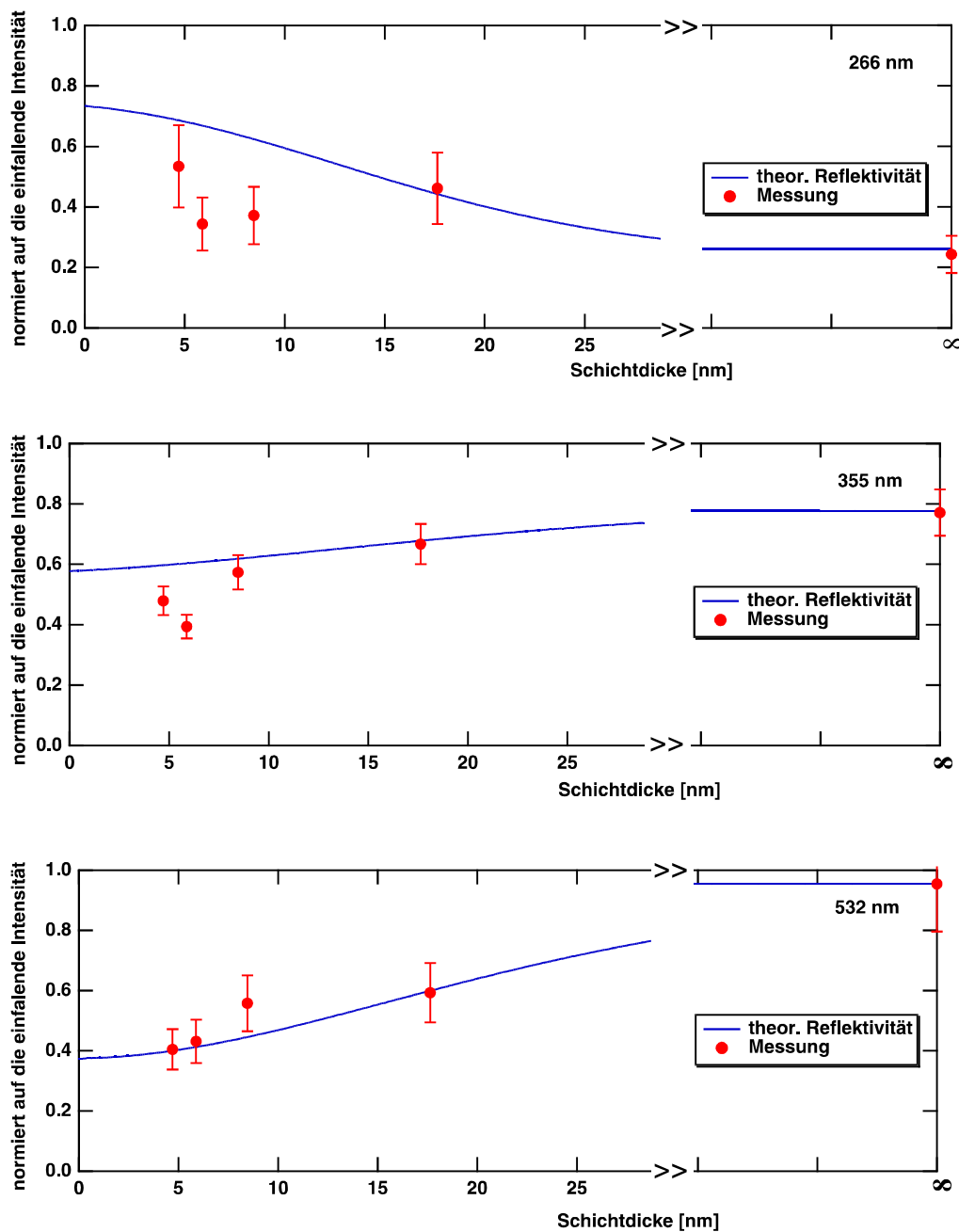


Bild 5.5: Reflektionsmessungen im Vergleich zur theoretisch berechneten Reflektivität als Funktion der Schichtdicke bei unterschiedlichen Wellenlängen

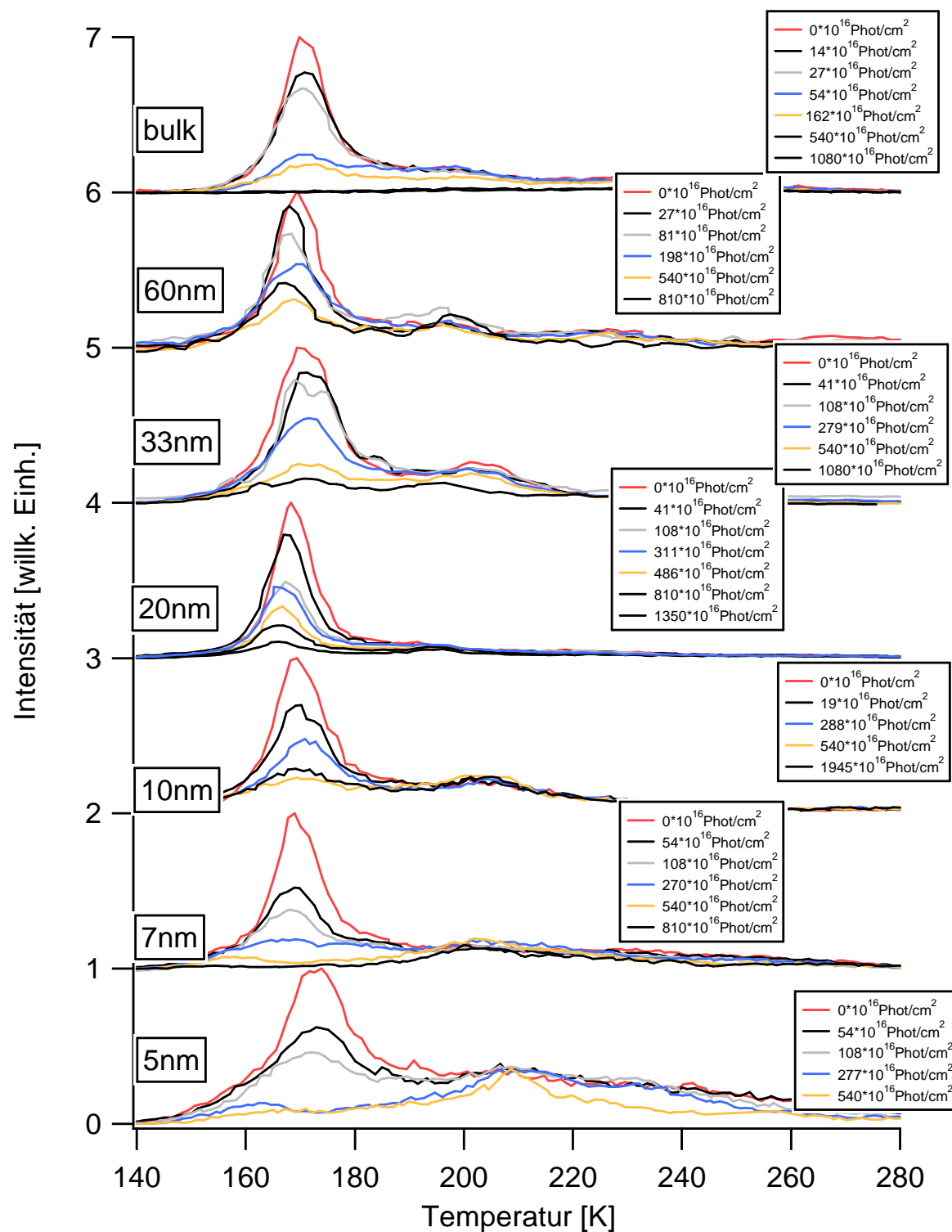
Zwischen den experimentellen und theoretischen Werten läßt sich eine relative Übereinstimmung erkennen. Die allgemeinen Abweichungen zu den theoretischen Werten ist auf eine verformte Substratoberfläche zurückzuführen, die dadurch entsteht, daß das Silizium, welches während des Reinigungszyklus auf sehr hohe Temperatur erwärmt wird, seitlich mit Molybdänklemmen

befestigt ist. Dadurch wird das seitliche Ausdehnen des Siliziums während des Erwärmens verhindert und der so entstehende Druck führt zu einer Verformung der Oberfläche. Diese Oberflächenverformung läßt sich auch in den Reflektionsmessungen erkennen: Bei einigen Filmen ist das Strahlprofil des reflektierten Strahls eine Linie und kann wegen seiner Größe nicht komplett von der Sammellinse aufgenommen und somit detektiert werden. Es muß auch berücksichtigt werden, daß die Messungen an Luft durchgeführt wurden, so daß adsorbierte Moleküle wie Wasser oder CH-Moleküle die Meßergebnisse beeinträchtigen können.

5.3.2 TPD-Spektren

Zur Bestimmung des Photodesorptions-Wirkungsquerschnittes von Schwefeldioxid adsorbiert auf Silberfilmen auf Silizium bei drei unterschiedlichen Wellenlängen und unter zwei verschiedenen Einfallswinkeln des eingestrahlten Lichts ist es notwendig eine große Anzahl von TPD-Messungen durchzuführen. Im folgenden sind alle aufgenommenen TPD-Messungen nach Wellenlängen (je Seite) geordnet im Temperaturbereich von 140 bis 280K abgebildet. Sie wurden bei allen drei Wellenlängen (266, 355 und 532nm) unter senkrechtem Lichteinfall aufgenommen. Desweiteren wurden bei Licht der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$ zusätzliche Meßreihen unter schrägem Lichteinfall ($\theta=55^\circ$) aufgenommen. Bei jeder Wellenlänge sind Meßreihen an verschieden dicken Filme und dem Silber-Einkristall (bulk) aufgenommen worden, deren Dicke sich jeweils links vom Monolagen-Peak ablesen läßt. Jede Meßreihe besteht aus den einzelnen in Abhängigkeit der Anzahl der eingestrahlten Photonen (abzulesen jeweils rechts vom Monolagenpeak), was praktisch der Beleuchtungsdauer der Probe entspricht.

Zu erkennen ist bei allen Meßreihen die Abnahme des Monolagenpeaks (bei etwa 170K) mit zunehmender Anzahl eingestrahelter Photonen. Die zur vollständigen Desorption des Schwefeldioxids benötigten Anzahl an Photonen ist wellenlängenabhängig und zwar steigt sie mit zunehmender Wellenlänge. Der Verlauf der TPD-Spektren ist seitlich des Monolagenpeaks bei allen Meßreihen relativ konstant. Bei einigen Messungen taucht ein zusätzlicher Desorptionspeak bei einer Desorptionstemperatur von etwa 210K auf, dessen Größe weitestgehend unabhängig von der Anzahl eingestrahelter Photonen ist und somit auf das Ergebnis der Messungen keinen Einfluß ausübt. Detaillierte Resultate der Meßreihen ergeben sich erst durch weitere Auswertungen der Spektren wie sie in Kapitel 5.3.3 beschrieben und durchgeführt werden.

Bild 5.6: TPD-Spektren bei $\lambda=266\text{nm}$, Einfallswinkel $\theta=0^\circ$

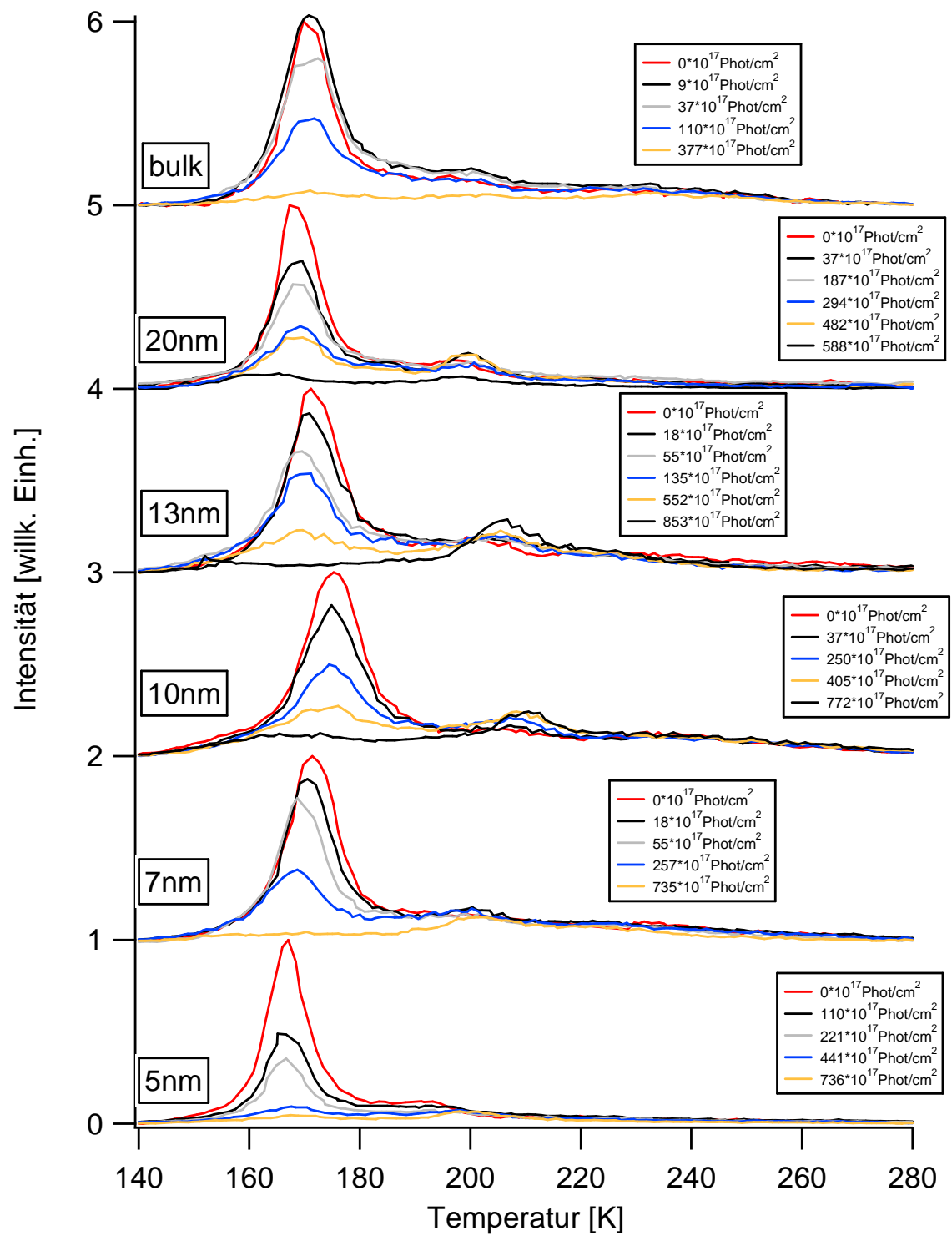


Bild 5.7: TPD-Spektren bei $\lambda=355\text{nm}$, Einfallswinkel $\theta=0^\circ$

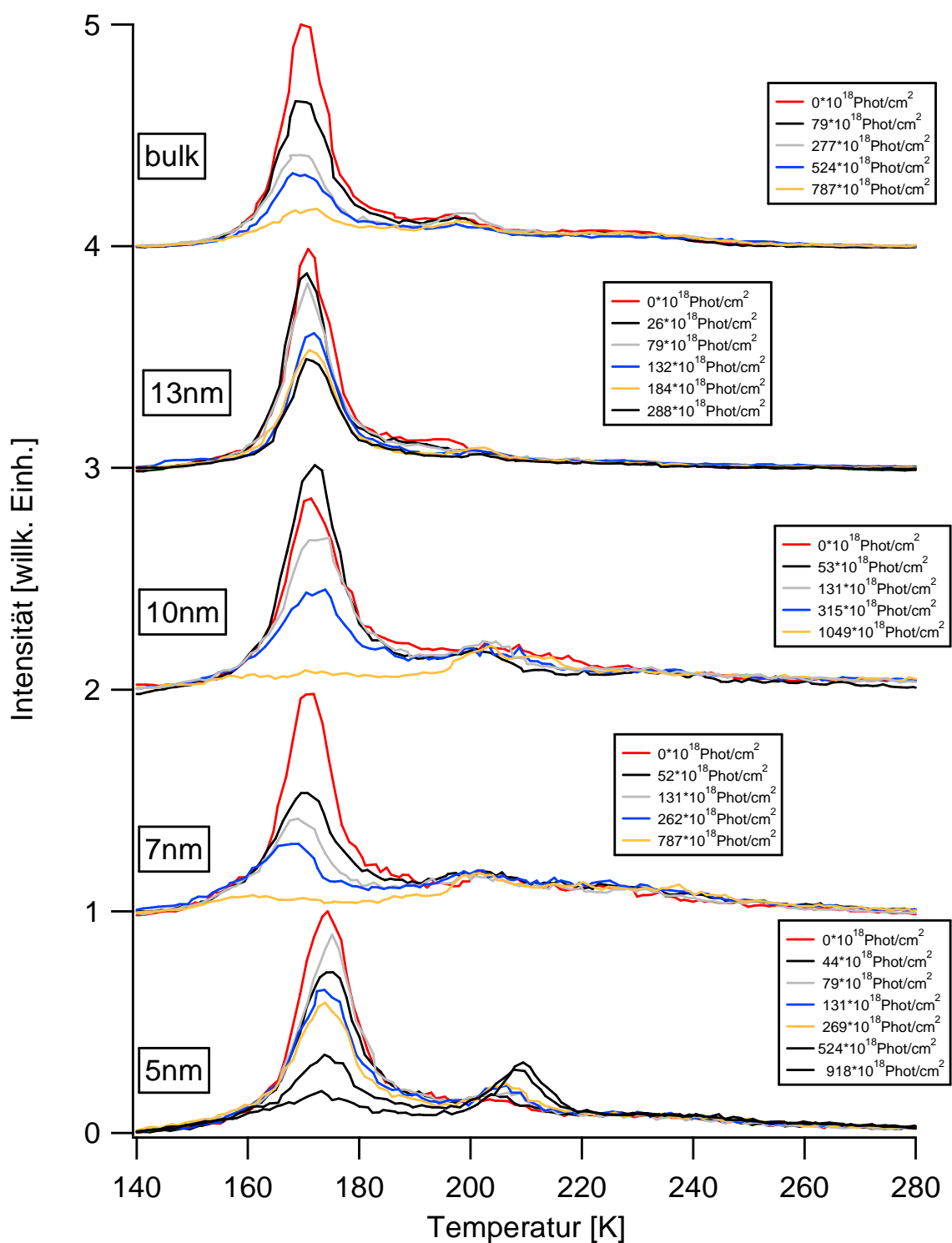


Bild 5.8: TPD-Spektren bei $\lambda=532\text{nm}$, Einfallswinkel $\theta=0^\circ$

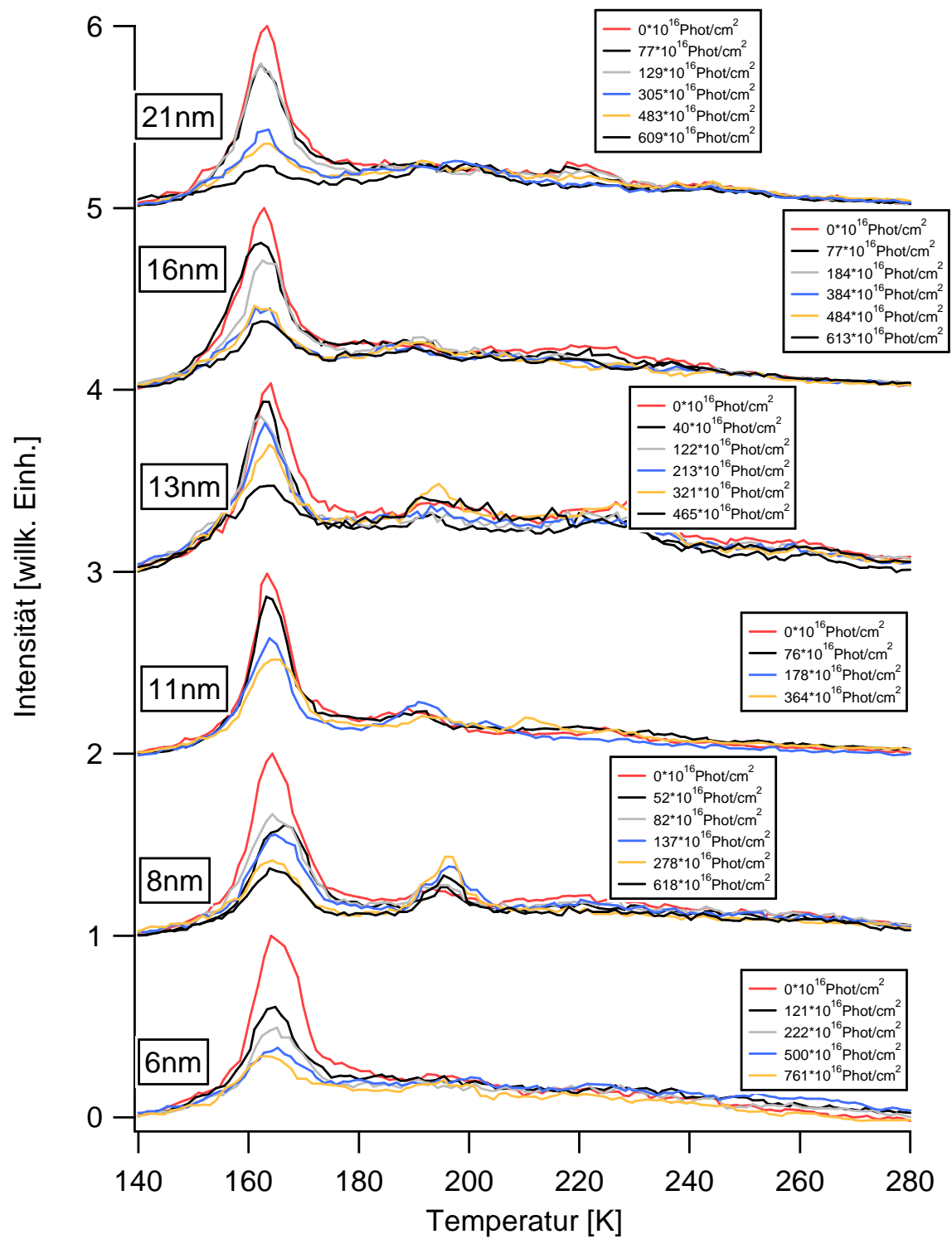


Bild 5.9: TPD-Spektren bei $\lambda = 266\text{nm}$, Einfallswinkel $\theta = 55^\circ$

5.3.3 Bestimmung des Photodesorptions-Wirkungsquerschnitts

Eine Auftragung der Flächen N_i unterhalb der einzelnen TPD-Messungen einer bestimmten Filmdicke im Intervall von 145 bis 185K gegen die entsprechende Anzahl eingestrahelter Photonen n_{ph} weist einen exponentiellen Verlauf auf.

Der Photodesorptions-Wirkungsquerschnitt lässt sich über die Beziehung

$$\left(\frac{N_i}{N_0} \right) = e^{-\sigma_i \cdot n_{ph}} \Leftrightarrow \sigma_i = \ln \left(\frac{N_i}{N_0} \right) \cdot n_{ph} \quad (5.3)$$

bestimmen, wobei N_0 der Fläche eines TPD-Spektrums ohne Lichteinstrahlung entspricht und $\exp\{1/\sigma_i\}$ der exponentiell inversen Steigung. Die folgenden Graphen zeigen das Verhältnis der Flächen N_i zu N_0 .

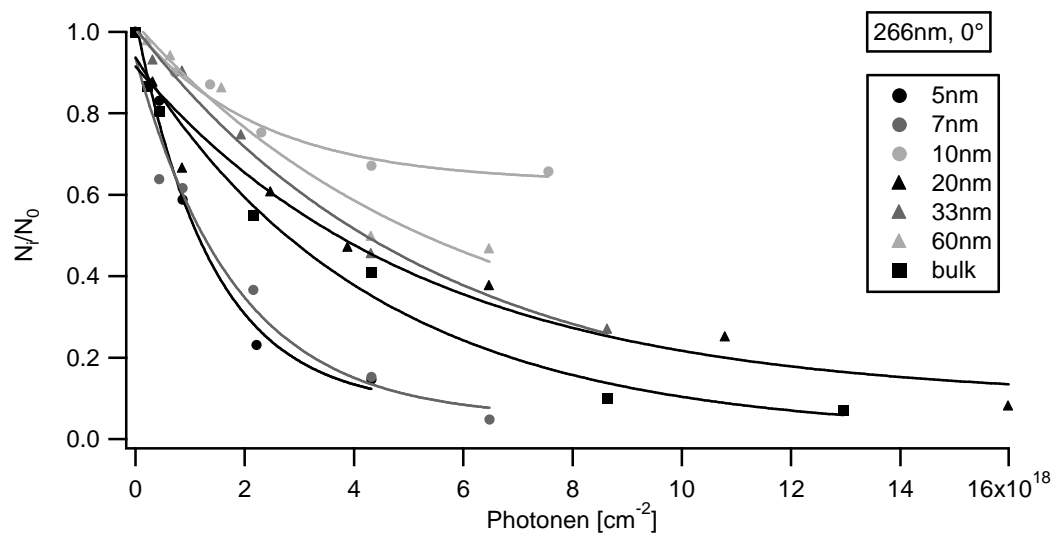


Bild 5.10: Verhältnis der Flächen N_i/N_0 bei $\lambda=266\text{nm}$, Einfallswinkel $\theta=0^\circ$

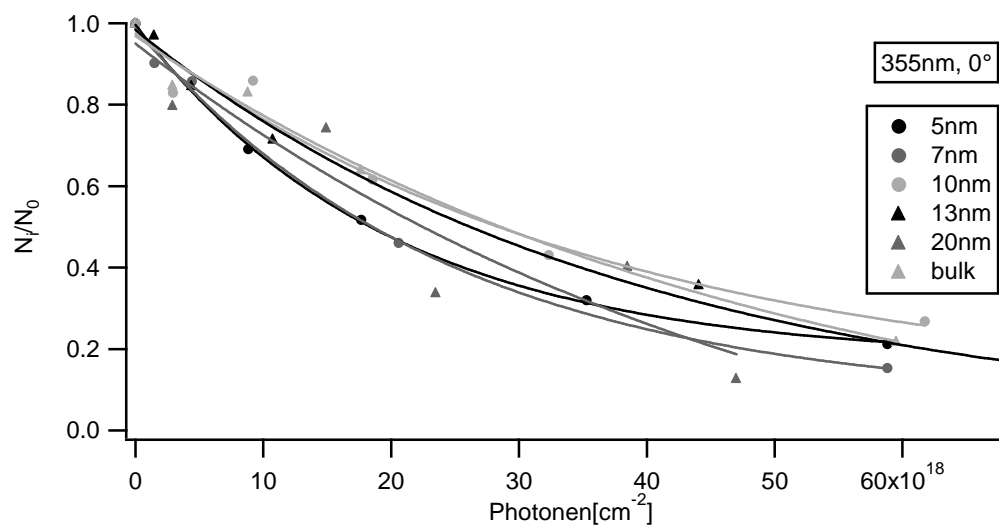


Bild 5.11: Verhältnis der Flächen N/N_0 bei $\lambda=355\text{nm}$, Einfallswinkel $\theta=0^\circ$

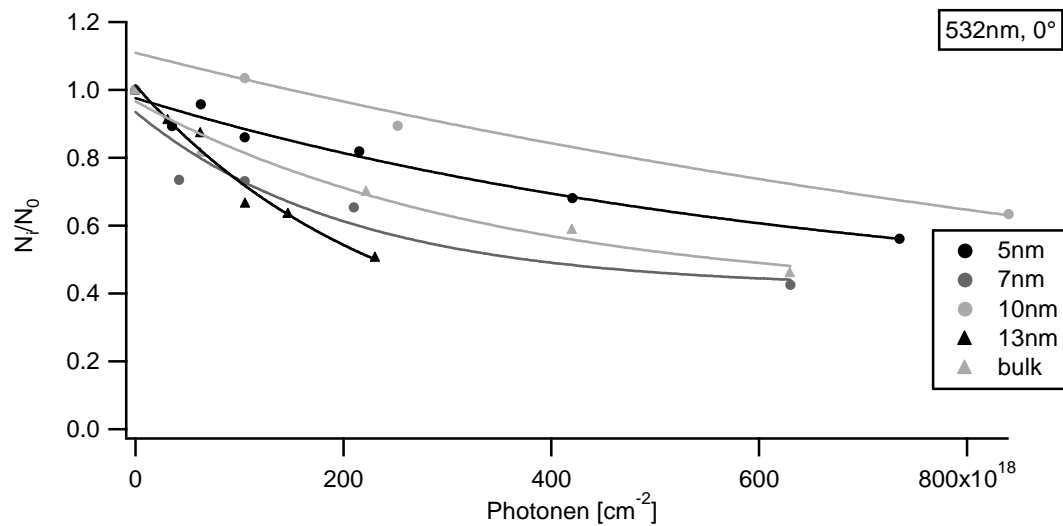


Bild 5.12: Verhältnis der Flächen N/N_0 bei $\lambda=532\text{nm}$, Einfallswinkel $\theta=0^\circ$

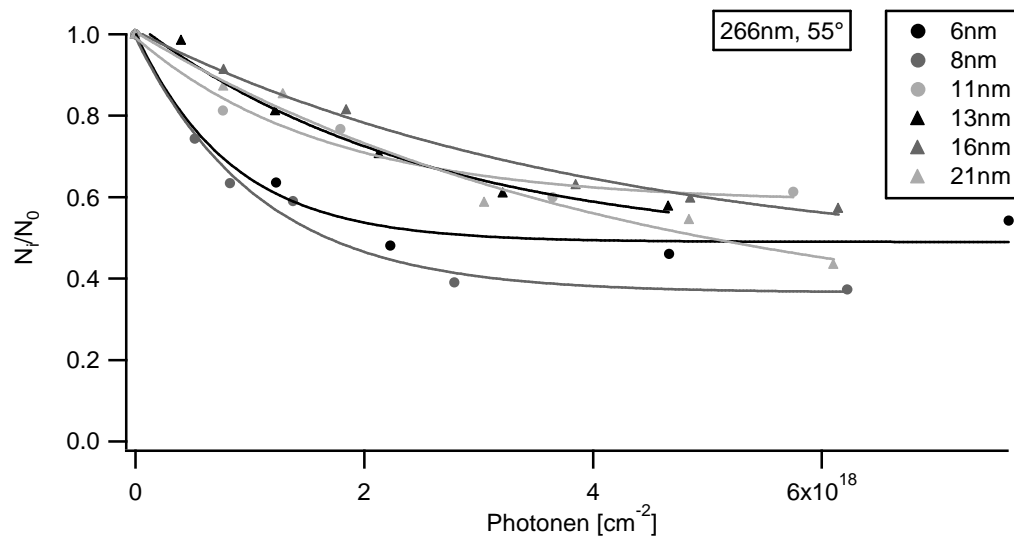


Bild 5.13: Verhältnis der Flächen N/N_0 bei $\lambda=266\text{nm}$, Einfallswinkel $\theta=55^\circ$

Im folgenden Bild 5.14 sind die so ermittelten Wirkungsquerschnitte als Funktion der Filmdicke aufgetragen.

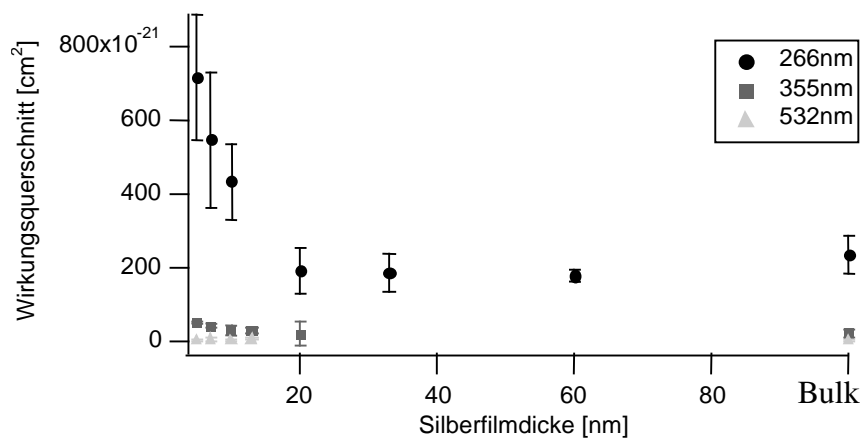


Bild 5.14: Photodesorptions-Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit der Filmdicke bei senkrechtem Lichteinfall von Licht der Wellenlänge $\lambda=266, 355$ bzw. 532nm

Der Wirkungsquerschnitt ist wellenlängen- und filmdickenabhängig: Mit zunehmender Wellenlänge verkleinert er sich. Ab einer Dicke von größer als 20nm besitzt er einen konstanten Wert von etwa

- $20 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ bei 266nm (Literatur¹⁸: $6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$),
- $1,7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ bei 355nm (Literatur¹⁹: $2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$) und
- $0,12 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ bei 532nm (Literatur²⁰: $0,2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$).

Bei 266 und 355nm vergrößert er sich deutlich mit abnehmender Filmdicke und steigt bei einer Filmdicke von 5nm auf den 3 bis 4fachen Wert an. Bei 532nm ist dies nicht zu beobachten, der Wirkungsquerschnitt verändert sich im gesamten Filmdickenbereich nicht auffallend.

Mit einer Vergrößerung des Einfallswinkels auf $\theta=55^\circ$ vergrößert sich auch der Photodesorptions-Wirkungsquerschnitt für Filme, die dünner als etwa 15nm sind im Vergleich zum Wirkungsquerschnitt bei senkrechtem Einfall von Licht der selben Wellenlänge (Bild 5.15). Bei sehr dünnen Filmen (5nm) kommt es nahezu zu einer Verdoppelung des Wirkungsquerschnitts gegenüber 0° Einfallswinkel.

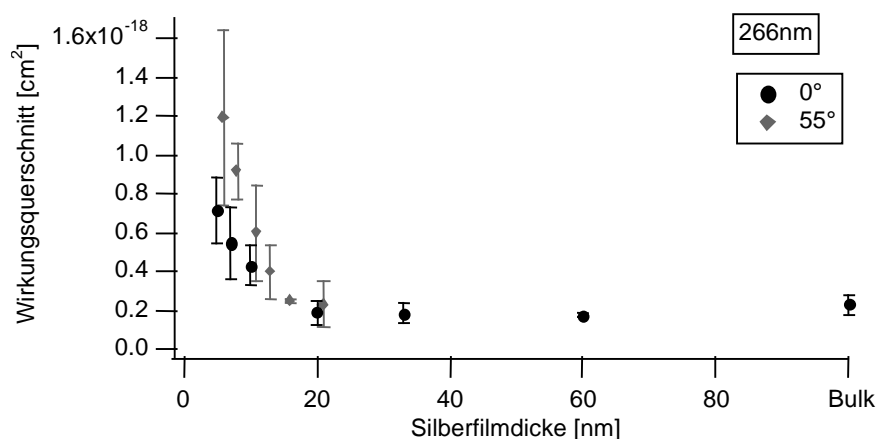


Bild 5.15: Vergleich der Wirkungsquerschnitte ($\lambda=266\text{nm}$) für einen Einfallswinkel von $\theta=0^\circ$ bzw. 55°

¹⁸ [CASTRO1991]

¹⁹ [CASTRO1991]

²⁰ [CASTRO1991]

5.3.4 Untersuchung der Desorptionsprodukte

Um Aufschluß über die von der Oberfläche desorbierenden Spezies zu bekommen, wurden neben den in Bild 5.16 und Bild 5.17 abgebildeten ToF-Messungen von SO_2 ($m/z=48$) auch Messungen anderer möglicher Desorptions- bzw. Dissoziationsprodukte wie SO , S oder O_2 durchgeführt. Diese Untersuchungen zeigen, daß, wie erwartet, keine anderen Desorptionsprodukte als SO_2 existieren [CASTRO 1991].

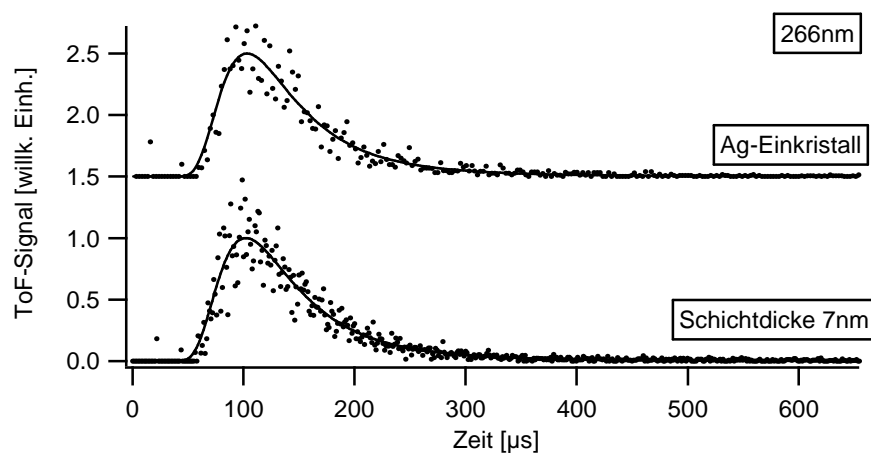


Bild 5.16: Vergleich der ToF-Spektren von SO_2 ($m/z=48$) an einem 7nm dicken Silberfilm und einem Silber-Einkristall bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$

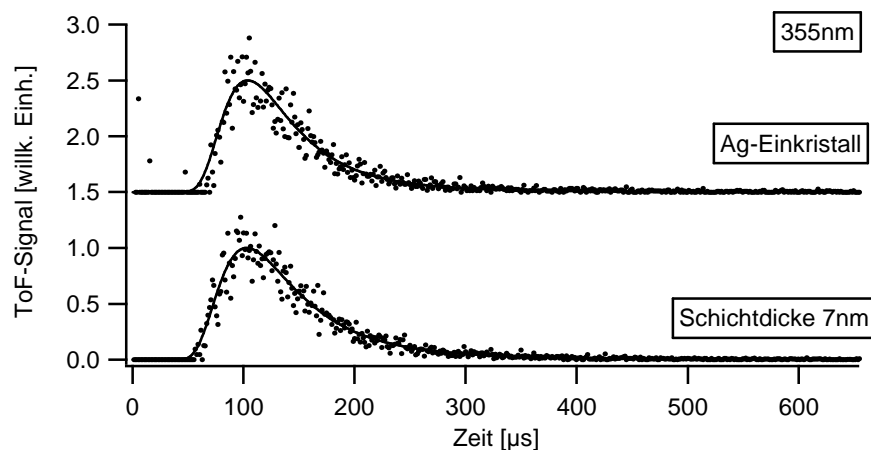


Bild 5.17: Vergleich der ToF-Spektren von SO_2 ($m/z=48$) einem 7nm dicken Silberfilm und einem Silber-Einkristall bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=355\text{nm}$

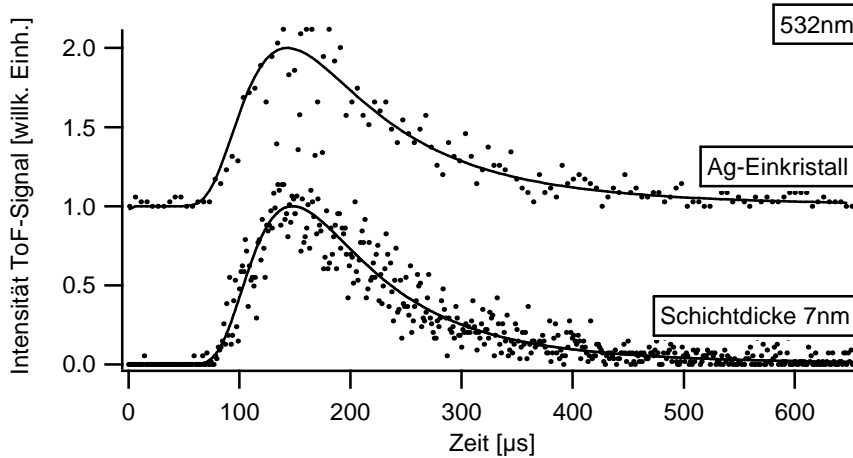


Bild 5.18: Vergleich der ToF-Spektren von SO_2 ($m/z=48$) an einem 7nm dicken Silberfilm und einem Silber-Einkristall Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=532\text{nm}$

Das gemessene ToF-Signal $S(t)$ entspricht der Teilchendichte ρ im Ionisationsraum des Detektors als Funktion der Flugzeit. (Das gemessene ToF-Spektrum repräsentiert somit nicht die Verteilung der Flugzeiten!):

$$S(t) \propto \rho(r, t) \quad (5.4)$$

Die ToF-Verteilung ist über den Fluß $I(t)$ gegeben, d.h. der Anzahl an Teilchen, die pro Zeit eine bestimmte Fläche passieren:

$$I(t) = v\rho(t) \propto \frac{1}{t} S(t) \quad (5.5)$$

Da es sich beim vorliegenden Experiment um eine Desorption von einer Oberfläche mit einem translationsenergieunabhängigem Haftkoeffizient handelt, werden die ToF-Messungen mit einer fluß-gewichteten Maxwell-Boltzmann-Verteilung angefitet (vgl. durchgezogene Linie in Bild 5.16, Bild 5.17 und Bild 5.18):

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^3 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (5.6)$$

mit m : Masse des detektierten Teilchens, k_B : Boltzmannkonstante, v : Geschwindigkeit und T : Temperatur.

Die Beziehung zwischen Geschwindigkeitsverteilung und gemessenem ToF-Signal ist gegeben durch

$$F(v) = \frac{t^2}{r} I(t) \propto \frac{1}{v} S(t) \quad (5.7)$$

wobei r der Abstand zwischen Oberflächen und Detektor ist und im vorliegenden Experiment 55mm beträgt.

Aus Gleichung (5.4) läßt sich die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ ermitteln:

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v F(v) dv = \sqrt{\frac{9\pi k_B T}{8m}} \quad (5.8)$$

Die mit Hilfe der Formeln (5.6) und (5.8) gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 5.2, Tabelle 5.3 und Tabelle 5.4 zusammengefaßt.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der ToF-Messungen bei $\lambda=266nm$

Filmdicke [nm]	$\langle v \rangle$ [m/s]	$\langle E_{trans} / 2k_B \rangle$ [K]
∞	446	438
7	448	445

Tabelle 5.3: Ergebnisse der ToF-Messungen bei $\lambda=355nm$

Filmdicke [nm]	$\langle v \rangle$ [m/s]	$\langle E_{trans} / 2k_B \rangle$ [K]
∞	451	439
7	445	437

Tabelle 5.4: Ergebnisse der ToF-Messungen bei $\lambda=532nm$

Filmdicke [nm]	$\langle v \rangle$ [m/s]	$\langle E_{trans} / 2k_B \rangle$ [K]
∞	359	283
7	350	266

Es zeigt sich, daß die Filmdicke keinen signifikanten Einfluß auf die kinetische Energie des desorbierenden Schwefeldioxids hat. Die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ bei den durchgeführten Messungen bei $\lambda=266\text{nm}$ und $\lambda=355\text{nm}$ beträgt im Mittel 448m/s , was einer Translationstemperatur von im Mittel 440K entspricht. Dieser Wert liegt zwischen den von Sun et al. bzw. Howe und Dai gemessenen Translationstemperaturen von 650 bzw. 260K [SUN 1993, HOWE 2000]. Burke et al. berichteten von 360K [BURKE 2005]. Etwas anders verhält es sich bei der Lichteinstrahlung von 532nm : Es kann auch hier keine Schichtdickenabhängigkeit nachgewiesen werden, allerdings liegt die mittlere Geschwindigkeit mit etwa 355m/s deutlich niedriger als bei 266 bzw. 355nm . Dieses entspricht einer Translationstemperatur von etwa 274K .

6 Diskussion der Meßergebnisse

Bei der Betrachtung der Meßergebnisse (Bild 6.1) fällt zunächst auf, daß der Photodesorptions-Wirkungsquerschnitt (von dicken Filmen) bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$ ($\sigma_{\text{Bulk } 266}$) um etwa eine Größenordnung größer ist als der bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=355\text{nm}$ ($\sigma_{\text{Bulk } 355}$), der seinerseits auch wiederum eine Größenordnung größer ist als der Wirkungsquerschnitt bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=532\text{nm}$ ($\sigma_{\text{Bulk } 532}$).

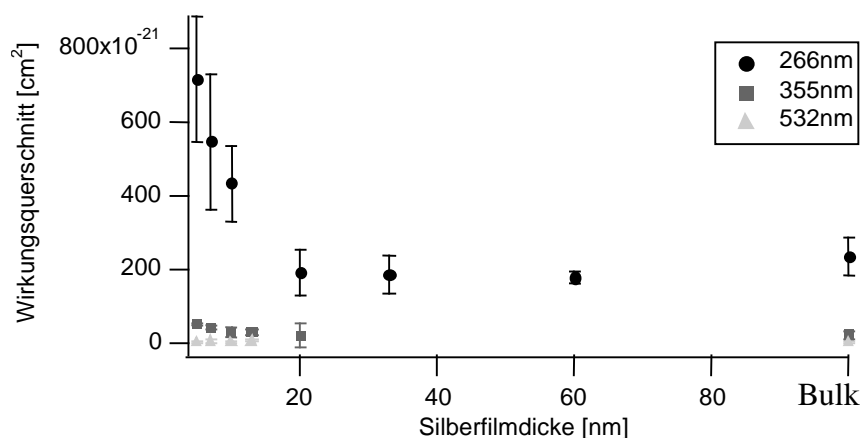


Bild 6.1: Gemessene Photodesorptions-Wirkungsquerschnitte als Funktion der Filmdicke bei unterschiedlichen Wellenlängen

Die auf den Messungen basierenden ermittelten Werte für die Photodesorptions-Wirkungsquerschnitte sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 6.1: Experimentell ermittelte Photodesorptions-Wirkungsquerschnitte im Vergleich zu Literaturwerten

	gemessen	Literaturwerte ²¹
$\sigma_{\text{Bulk 266}} [\text{cm}^2]$	$20 \cdot 10^{-20}$	$6 \cdot 10^{-20}$
$\sigma_{\text{Bulk 355}} [\text{cm}^2]$	$1,7 \cdot 10^{-20}$	$2 \cdot 10^{-20}$
$\sigma_{\text{Bulk 532}} [\text{cm}^2]$	$0,12 \cdot 10^{-20}$	$0,2 \cdot 10^{-20}$

Es zeigt sich vor allem bei dem Photodesorptions-Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{Bulk 355}}$ eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem experimentell ermittelten Wert und dem aus der Literatur. Der Photodesorptions-Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{Bulk 266}}$ ist etwa dreimal so groß wie der von anderen Forschergruppe²² gemessene, was möglicherweise durch die Verwendung einer Quecksilberdampfampe bedingt wird, was zur Folge hat, daß der Photodesorptions-Wirkungsquerschnitt bei 266nm an unteren Ende des untersuchten Wellenlängenbereichs liegt und seine Richtigkeit nicht durch Messungen bei kürzeren Wellenlängen untermauert werden konnte. Der Photodesorptions-Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{Bulk 532}}$ ist wie erwartet sehr klein.

Weiterhin fällt in Bild 6.1 der Anstieg des Wirkungsquerschnitts um einen Faktor 3 bis 4 mit abnehmender Filmdicke (Wirkungsquerschnitt eines 5nm dicken Films verglichen mit dem von Bulksilber) bei einer Wellenlänge von 266nm und 355nm auf. Bei $\lambda=532\text{nm}$ kann diese Tendenz nicht beobachtet werden.

Eine mögliche Ursache für letzteres liefern die durchgeführten ToF-Messungen. Diese zeigen, daß das auf Silber molekular adsorbierte Schwefeldioxid unabhängig von der Silberfilmdicke und der eingestrahnten Wellenlänge wiederum molekular desorbiert. Die Translationsenergie $\langle E_{\text{trans}} / 2k_B \rangle$ beträgt

²¹ [CASTRO 1991]

²² [CASTRO 1991]

sowohl bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$ als auch bei $\lambda=355\text{nm}$ etwa 440K. Ähnliche Werte wurden auch von anderen Forschergruppen gemessen. Beispielsweise fanden Burke et al. Translationsenergien von 360K bei eingestrahlttem Licht der Wellenlänge $\lambda=350\text{nm}$ [BURKE 2005]. (Die Abweichung dieser Werte voneinander könnte durch einen systematischen Fehler verursacht worden sein: So führt eine um 10% zu kurz bzw. zu lang gemessenen Länge des Abstands zwischen Probe und Detektor zu einer 20% geringen bzw. höheren Translationsenergie.) Bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=532\text{nm}$ liegt die Translationsenergie mit etwa 274K deutlich niedriger als die bei den anderen beiden Wellenlängen, ist aber auch hier unabhängig von der Filmdicke.

Aufgrund der gemessenen unterschiedlichen Translationsenergien, des unterschiedlichen Verhaltens des Photodesorptions-Wirkungsquerschnitts bei abnehmender Filmdicke und des absolut betrachtet sehr kleinen Wirkungsquerschnitts bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=532\text{nm}$ im Vergleich zu $\lambda=266\text{nm}$ und $\lambda=355\text{nm}$ ist anzunehmen, daß bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=532\text{nm}$ ein anderer Desorptionsmechanismus zugrundeliegt als bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$ bzw. $\lambda=355\text{nm}$. Deshalb gelten die folgenden Überlegungen nur für die Photodesorption bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$ und $\lambda=355\text{nm}$.

Die Messungen unter schrägem Einfall ($\theta=55^\circ$) von Licht der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$ zeigen auch das Phänomen des Anstiegs des Photodesorptions-Wirkungsquerschnitts mit abnehmender Filmdicke (Bild 6.2). Dieser Anstieg ist noch größer als bei senkrechtem Lichteinfall: So ist der Wirkungsquerschnitt bei einem 5nm dicken Film unter schrägem Lichteinfall etwa 70% größer als bei gleich dickem Film unter senkrechtem Einfall. Der Wirkungsquerschnitt für einen 20nm dicken Silberfilm ist bei beiden Einfallswinkeln etwa gleich groß und beträgt etwa $20 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$.

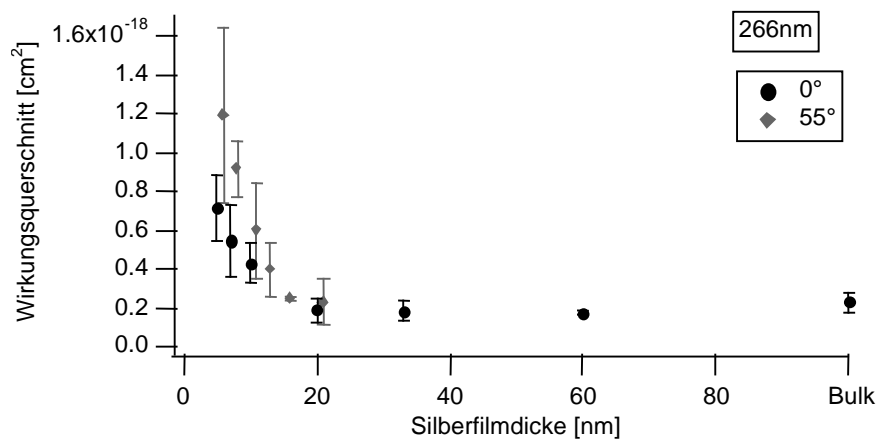


Bild 6.2: Vergleich der gemessenen Wirkungsquerschnitte als Funktion der Schichtdicke unter unterschiedlichen Einfallswinkeln und einer Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$

Unter Berücksichtigung der Anzahl der im System absorbierten Photonen (Bild 6.3) würde der photonenbezogene Wirkungsquerschnitt bei 266nm noch viel drastischer ansteigen als der gemessene, da im System und insbesondere im Film bei Filmdicken unterhalb von etwa 30nm deutlich weniger Photonen absorbiert werden als bei dickeren Filmen. Die Gesamtabsorption des Systems, also die Absorption im Film und die Absorption im Siliziumsubstrat, reduziert sich auf etwa 40%, die Absorption im Silberfilm sogar auf nur 15% (Gesamtabsorption im System mit Film von 5nm Dicke verglichen mit Gesamtabsorption im Einkristall) (vgl. Kapitel 3.2). Somit stehen bei dünnen Filmen folglich weniger Photonen zur Verfügung, durch die die Desorption induziert wird als bei dickeren Filmen, wodurch der Anstieg des Wirkungsquerschnittes bei dünnen Filmen noch mehr Bedeutung bekommt. Bei 355nm verhält es sich genau andersherum: Es werden mit abnehmender Filmdicke mehr Photonen absorbiert: bei einem Film von 5nm Dicke etwa 80% mehr als bei einem Film von 100nm. Unter schrägem Lichteinfall von Licht der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$ werden über den kompletten Filmdickenbereich mehr Photonen absorbiert. Dieser Wert ist über den ganzen Bereich relativ konstant und beträgt etwa 10% der einfallenden Laserintensität.

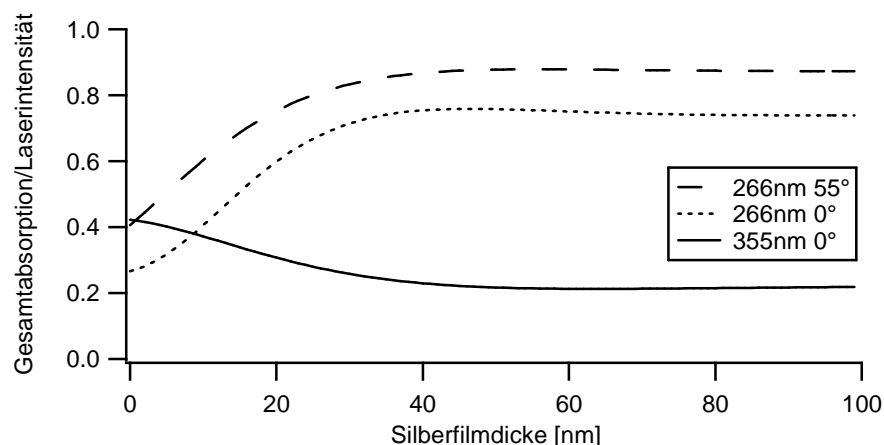


Bild 6.3: Gesamtabsorptionen (normiert auf die Intensität des Lasers) im System als Funktion der Filmdicke bei $\lambda=266$ bzw. 355nm und unter verschiedenen Einfallswinkeln

Aus dem starken Anstieg des Wirkungsquerschnittes mit abnehmender Filmdicke ist zu schließen, daß sich entweder die Effizienz der im Silberfilm photoangeregten Elektronen, die die Desorption induzieren, bei dünnen Filmen stark vergrößert oder daß die im Silizium angeregten Elektronen sehr viel effizienter mit dem Adsorbat wechselwirken als die im Silber angeregten.

Untersuchungen anderer Forschungsgruppen, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch ausführlich diskutiert werden, liefern Hinweise, daß die im Silizium generierten Elektronen den wichtigeren Anteil bei der Wechselwirkung mit dem Adsorbat darstellen.

So läßt sich unter Berücksichtigung dieser Vermutung das in Kapitel 3.3 entwickelte Modell weiter ausbauen und führt zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen Werten. Die folgende Abbildung (Bild 6.4) zeigt die Anzahl der im System photoangeregten Elektronen, die die Vakuum-Grenzschicht erreichen, unter der Annahme, daß die im Silizium generierten Elektronen sich mit einer zehnmal größeren Wahrscheinlichkeit an das Adsorbat anhängen als die im Silber generierten.

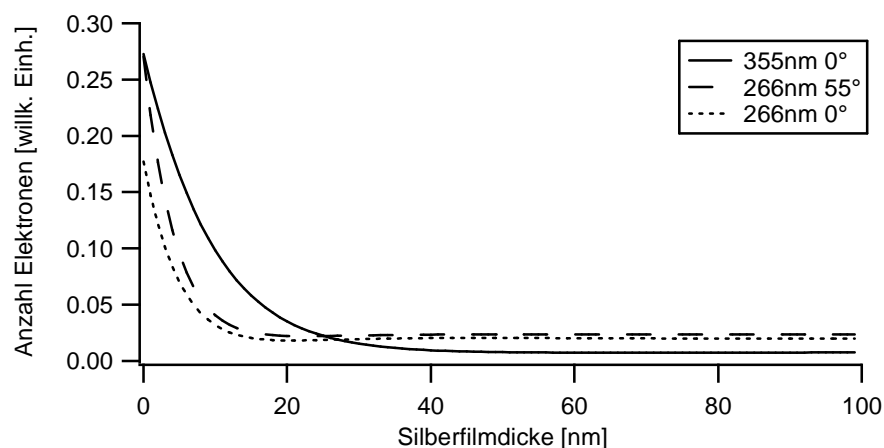


Bild 6.4: Vergleich der Anzahl der die Vakuum-Grenzschicht erreichenden Elektronen als Funktion der Filmdicke bei unterschiedlichen Wellenlängen und Einfallswinkeln unter der Annahme von 10mal effizienteren Siliziumelektronen

Die Berechnungen ergeben eine Vergrößerung des Wirkungsquerschnittes um den Faktor 3 bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$ und Faktor 20 bei $\lambda=355\text{nm}$ (beim Vergleich des Querschnittes eines 5nm dicken Films mit dem eines Einkristalls), sowie eine Vergrößerung des Wirkungsquerschnittes um 74% unter schrägem Lichteinfall ($\lambda=266\text{nm}$) und einer Filmdicke von 5nm.

Die experimentellen Werte bestätigen die Modellvorhersagen in bezug auf die Zunahme des Querschnitts mit abnehmender Filmdicke um den Faktor 3 bis 4 bei Einstrahlung von Licht mit der Wellenlänge $\lambda=266$ sehr gut. Auch die Schichtdicke, ab welcher der Anstieg des Wirkungsquerschnitts zu beobachten ist, liegt sowohl im Experiment als auch in der Theorie bei etwa 20nm und entspricht gerade der Filmdicke, bei welcher merklich mehr Photonen im Silizium absorbiert werden (Bild 3.2). Eine sehr gute Übereinstimmung findet sich auch in der Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts unter schrägem Lichteinfall: Experimentell wurde eine Erhöhung um 70% bezogen auf den Wirkungsquerschnitt unter senkrechtem Lichteinfall bei einem 5nm dicken Film ermittelt, der theoretische Wert liegt bei 74%.

Bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=355\text{nm}$ vergrößert sich der Theorie nach Wirkungsquerschnitt bei einem 5nm dicken Film bezogen auf den Wirkungsquerschnitt vom Einkristall um den Faktor 20; experimentell konnte

jedoch nur eine Vergrößerung um den Faktor 3 ermittelt werden. Eine weitere Abweichung zwischen Theorie und Experiment findet sich im Verhältnis der Wirkungsquerschnitte $\sigma_{\text{Bulk } 266}$ zu $\sigma_{\text{Bulk } 355}$: Erwartet wird, daß $\sigma_{\text{Bulk } 355}$ ein Drittel von $\sigma_{\text{Bulk } 266}$ beträgt; experimentell erweist er sich mit einem Zehntel von $\sigma_{\text{Bulk } 266}$ als viel kleiner. Auch der Wirkungsquerschnitt ($\lambda=355\text{nm}$) bei einem dünnen Film ist bezogen auf den Wirkungsquerschnitt bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$ im Experiment viel kleiner als erwartet.

Die hier neu gewonnenen Ergebnisse führen unter Berücksichtigung bekannter Eigenschaften zu folgender Vermutung bzgl. der Elektronendynamik in einem Mehrschichtensystem:

Die Photodesorption von Schwefeldioxid, welches auf einem Ag/Si-System adsorbiert ist, erfolgt durch einen indirekten Mechanismus, bei welchem photogenerierte Elektronen, die sowohl im Silberfilm als auch im Silizium entstehen, zur Vakuum-Grenzschicht wandern und dort mit dem Adsorbat wechselwirken, sofern sie eine adäquate Energie besitzen. Diese benötigte Energie entspricht der des LUMOs des SO_2 -Ag-Komplexes, welche vermutlich etwa 3eV oberhalb des Fermi-niveaus liegt. (Dieser Wert wird angenommen, da der experimentell ermittelte Wirkungsquerschnitt σ_{355} im Verhältnis zum Wirkungsquerschnitt σ_{266} kleiner ist als es die Berechnungen vorhersagen, und die Energie von 3,5eV – was einer Wellenlänge von $\lambda=355\text{nm}$ entspricht – nahe an der Schwelle der Energie liegt, welche benötigt wird, um an das Adsorbat anzukoppeln.) Somit befindet sich das Affinitätsniveau mit 3eV genau in der Bandlücke der oberflächenprojizierten Bandstruktur in $\bar{\Gamma}$ -Richtung von Ag(111), die von 0,4eV unterhalb des Fermi-niveaus bis 4eV oberhalb reicht und dort sein Maximum aufweist (Bild 6.5). Daraus folgernd können im Silber keine die Oberfläche erreichenden Elektronen angeregt werden, die sich senkrecht zur Oberfläche bewegen; lediglich Elektronen mit großem parallelen Impuls könnten die in \bar{M} -Richtung schmalere Bandlücke überwinden.

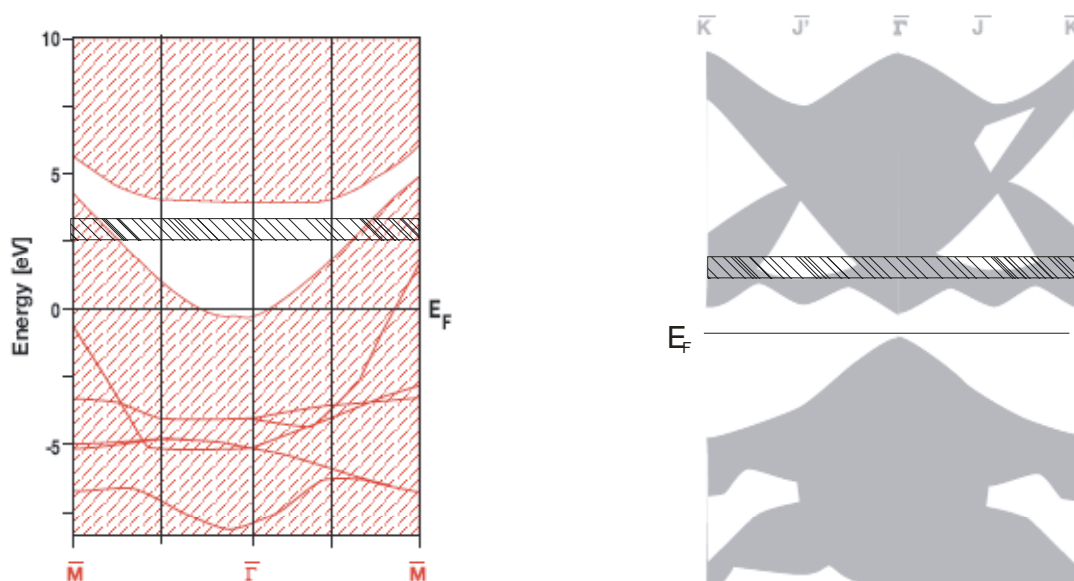


Bild 6.5: Links: Die projizierte Bandstruktur von Ag(111) weist in $\bar{\Gamma}$ -Richtung seine maximale Bandlücke im Bereich von $-0,4\text{eV}$ bis 4eV auf, in welcher genau die Lage des LUMOs (schraffierter Balken bei etwa 3eV) anzunehmen ist. Mit zunehmendem Parallelimpuls (\bar{M}) verringert sich die Bandlücke, und es existieren Energieniveaus im Bereich des LUMOs. Rechts: Die projizierte Bandstruktur von Si(100) weist in $\bar{\Gamma}$ -Richtung seine minimale Bandlücke im Bereich von etwa 0eV bis $1,1\text{eV}$ auf. Das LUMO (schraffierter Balken bei etwa 3eV) befindet sich deutlich oberhalb dieser Bandlücke.

Allerdings ist es für Elektronen mit großem parallelen Impuls auch viel schwieriger ans Adsorbat zu koppeln als für welche mit geringem parallelen Impuls [BORISOV 2001]. Das Silizium hingegen besitzt in $\bar{\Gamma}$ -Richtung eine minimale Bandlücke von 1.1eV , die deutlich unterhalb des Affinitätsniveaus liegt. Die im Silizium generierten Elektronen können trotz der vorhandenen Bandlücke des Silbers durch den Film bis zur Vakuum-Grenzschicht wandern, da (wie kürzlich veröffentlichte Photoemissions-Untersuchungen zeigen [CHIANG 2000]) es in dünnen Filmen zur Ausbildung von Quantumwell-Zuständen kommt, welche es den Elektronen mit erhöhter Wahrscheinlichkeit ermöglichen, den Film zu durchtunneln [ABALLE 2001].

Diese Annahme wird von aktuellen Zwei-Photonen-Photoemissions-Experimenten (2PPE), in welchen die Elektronendynamik von dünnen Silberfilmen auf Si(100) untersucht werden, bestätigt und zudem von

zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissions-Experimenten, welche Aufschluß über die Relaxationsdynamik bieten, untermauert [KENNERKNECHT 2006]. Diese Experimente wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Dr. Walter Pfeiffer, Universität Würzburg, an den genau in dieser Arbeit verwendeten Silber/Silizim-Präparaten durchgeführt.

Bei den 2PPE-Experimenten werden Photoelektronen untersucht, die durch die Absorption von zwei kurzen aufeinanderfolgenden Laserpulsen (Pulsdauer etwa 50fs) gleicher Energie entstanden sind. Bei dieser Methode können im Vergleich zur Ein-Photon-Photoemissionsspektroskopie auch unbesetzte Zustände untersucht werden. Dies ist möglich, da die Photoemission in zwei Anregungsschritte unterteilt ist: Im ersten Schritt wird das System durch den ersten Laserpuls (Pumppuls) in einen zuvor unbesetzten Zwischenzustand angeregt, und im zweiten Schritt gelangt das angeregte Elektron durch den zweiten Laserpuls (Abfragepuls) ins Vakuumniveau E_{vac} . Das emittierte Elektron wird mit einem Flugzeit-Spektrometer detektiert, wodurch neben seiner kinetischen Energie auch sein Impuls bestimmt werden kann. Sowohl die Zustandsdichte der besetzten Anfangszustände E_A als auch die unbesetzten Zwischenzustände E_Z haben einen Einfluß auf das Spektrum. Besetzte Zustände liefern einen Signalbeitrag bei einer Photoelektronen-Energie von

$$E_{kin} = 2 h \nu - \Phi + E_A \quad (6.1)$$

mit h : Planck-Konstante, ν : Laserfrequenz und Φ : Austrittsarbeit, während der Zwischenzustand einen Beitrag bei der Energie

$$E_{kin} = h\nu - \Phi + E_Z \quad (6.2)$$

leistet. Die Breite eines 2PPE-Spektrums entspricht der Energiedifferenz zwischen den Photoelektronen mit maximaler und minimaler Energie:

$$E = E_F + 2h\nu - E_{vac} = 2h\nu - \Phi \quad (6.3)$$

mit E_F : Fermi-Energie.

Bei der zeitaufgelösten 2PPE werden - in den hier erwähnten Messungen - zum Pumpen und Abfragen der Elektronen unterschiedliche Energien verwendet. Die Anzahl emittierter Elektronen als Funktion der Zeitverzögerung zwischen Pump- und Abfragepuls, gibt Auskunft über die Energie-Relaxation der heißen Elektronen sowie über deren Transportdynamik.

Das folgende Bild 6.6 zeigt zwei 2PPE-Spektren bei zwei unterschiedlichen Anregungsenergien von 3,1eV bzw. 4,7eV.

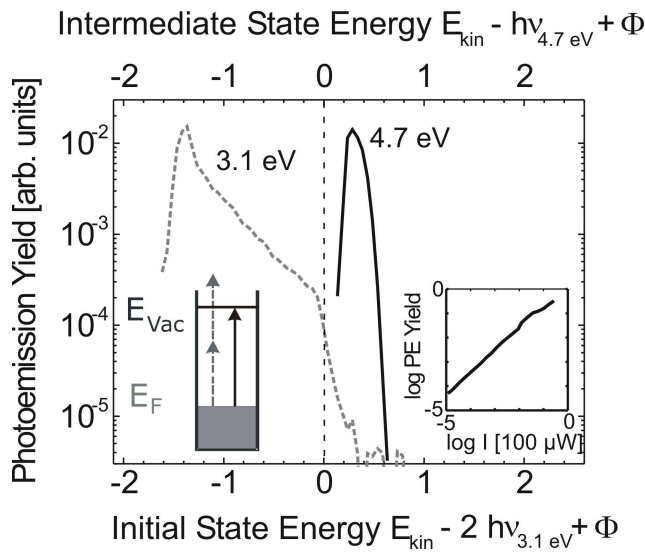


Bild 6.6: 2PPE-Spektren bei Anregung mit 3,1eV (gestrichelte Linie links) und 4,7eV (durchgezogene Linie rechts) [KENNERKNECHT 2006]. Dargestellt ist die Anzahl emittierter Elektronen als Funktion des Anfangszustandes (bei Anregung mit 3,1eV) bzw. als Funktion des Zwischenzustands (bei Anregung mit 4,7eV) [KENNERKNECHT 2006].

Dargestellt ist die Anzahl emittierter Elektronen (photoemission yield) als Funktion der Energie des Anfangs- bzw. Zwischenzustandes (initial bzw. intermediate state energy). Das Spektrum bei einer Anregung mit 3,1eV-Pulsen hat sein Maximum bei einer Anfangszustandsenergie von etwa -1,4eV. Zu kleineren Anfangszustandsenergien fällt das Signal rapide ab und zu höheren Anfangszustandsenergien weist es ein exponentielles Abfallen auf. Bei der Fermi-Energie bricht es fast vollständig ein. Der Wert für die Austrittsarbeit läßt

sich mit Hilfe der niedrigsten gemessenen Anfangszustandsenergie berechnen und beträgt etwa 4,7eV, was gut mit dem Literaturwert von 4,64eV übereinstimmt [MÜLLER 2003]. Die Form des Spektrums ähnelt den Spektren, die am Bulk-Silber gemessen wurden, woraus zu schließen ist, daß die Elektronen im Silberfilm angeregt werden.

Im Gegensatz dazu besteht das Spektrum bei der Anregung mit 4,7eV-Pulsen (Bild 6.6 rechts) aus nur einem scharf eingegrenzten Peak (mit seinem Maximum bei etwa 0,3eV), der eine Breite von etwa 0,2eV besitzt. Es kann sich hierbei nicht um einen Ein-Photon-Prozess aus einem Anfangszustand mit einer Energie von etwa 0,3eV oberhalb des Ferminiveaus handeln, da dessen Besetzungswahrscheinlichkeit bei Raumtemperatur sehr gering ist. Insofern liegt ein 2PPE-Prozess vor, bei dem der Zwischenzustand etwa 0,3eV oberhalb des Ferminiveaus liegt. Aufgrund der Tatsache, daß keine angeregten Zwischenzustände im Bereich von der Fermi-Energie bis hin zu 0,2eV (der kleinstmöglichen Zwischenzustandsenergie im abgebildeten Spektrum) gibt, muß davon ausgegangen werden, daß die angeregten Elektronen aus dem Silizium stammen, da bei einer Anregung im Metall auch die Zustände bis zur Fermienergie existierten.

Die Absorption von 4,7eV-Photonen regt Elektronen aus dem Anfangszustand in das Leitungsband an (Bild 6.7). Dies kann aufgrund der Bandstruktur in der Nähe des X- wie des Γ -Punktes oder auch zwischen diesen beiden Punkten erfolgen. Bei der Projektion auf die (100)-Oberfläche werden diese Punkte auf $\bar{\Gamma}$ der Oberflächen-Brillouinzone abgebildet (Bild 2.6). In der durchgeführten 2PPE-Messung werden hauptsächlich die Elektronen nachgewiesen, die im ersten Anregungsschritt ins Leitungsbandminimum angeregt werden (X-Punkt) und im zweiten Schritt ins Vakuumniveau gelangen. Diese besitzen jedoch eine zu geringe Energie, als daß sie mit dem Schwefeldioxid in Wechselwirkung treten könnten. Die Elektronen, die ausreichend Energie besitzen, werden nahe des Γ -Punktes angeregt und können möglicherweise in den 2PPE-Messungen nicht aufgelöst werden.

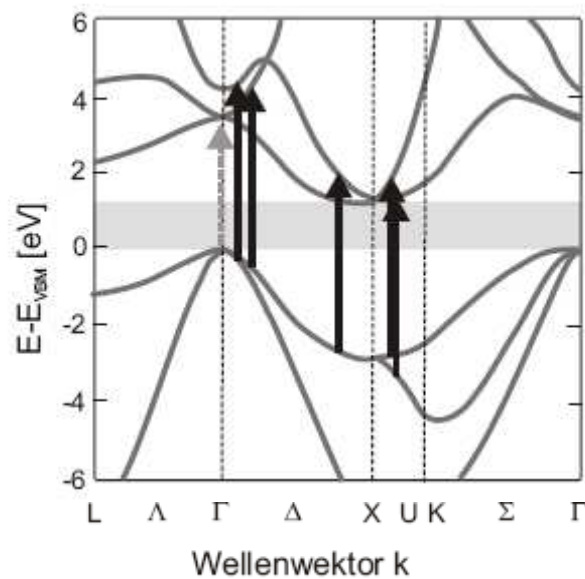


Bild 6.7: Volumenbandstruktur vom Silizium; der gestrichelte Pfeil entspricht der Anregung mit einer Energie von 3,1eV (nahe des Γ -Punktes), die durchgezogenen Pfeile der Anregung mit 4,7eV (nahe des X-Punktes) [KENNERKNECHT 2006a].

Diese Messungen führen zu der Annahme, daß 4,7eV-Photonen hauptsächlich Elektronen im Siliziumsubstrat anregen und 3,1eV-Photonen welche im Silberfilm. Unterstützt wird diese Annahme durch die durchgeführten zeitaufgelösten 2PPE-Messungen, bei denen die Elektronen mit 3,1eV-Photonen gepumpt und 4,7eV-Photonen abgefragt werden. Es wird jeweils das Relaxationsverhalten von verschiedenen Anfangszuständen durch Variation der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Abfragepuls untersucht. In Bild 6.8 ist die Relaxationszeit als Funktion des Anfangszustandes für zwei unterschiedliche Systeme – Ag/Si(100) und Ag/MgO – dargestellt. Das Metall/Isolator-System zeigt mit zunehmender Energie des Anfangszustandes ein kontinuierliches Absinken der Relaxationszeit gegen Null. Diese Tendenz wird auch bei dem Metall/Halbleiter-System bei Anfangszustandsenergien oberhalb von 2eV beobachtet. Bei 2eV jedoch ist ein starker Sprung auf eine viel längere Relaxationszeit (etwa 200fs) zu erkennen, was auf das Einsetzen eines anderen Relaxationsprozesses hinweist. Die Relaxationszeit bleibt mit kleiner werdenden Anfangszustandsenergien in etwa konstant bei 200fs, ist allerdings deutlich größer als die Relaxationszeit der angeregten Elektronen im

Isolatorsystem (etwa 50fs) und ähnelt sehr der Relaxationszeit der Elektronen im Silizium. Das Siliziumsubstrat scheint die Relaxationsdynamik für Anfangszustandsenergien $< 2\text{eV}$ zu beeinflussen. Dieser Energiebereich entspricht genau den Zuständen im Valenzband des Siliziums (Das Valenzbandmaximum befindet sich bei n-Silizium etwa 1eV unterhalb des Fermi-niveaus.), die durch die Absorption von $3,1\text{eV}$ -Photonen angeregt werden können (Bild 6.7).

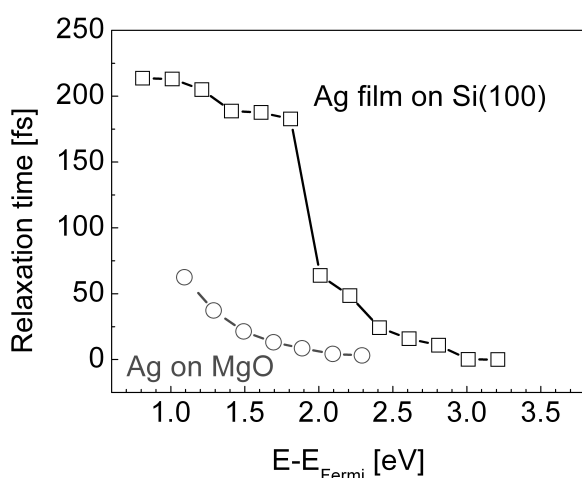


Bild 6.8: Vergleich des Relaxationsverhaltens eines 4nm dicken Silberfilms auf Silizium mit einem 10nm dicken Silberfilm auf einem Isolator (MgO) [KENNERKNECHT 2006]

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß bei einer Anregungsenergie von $4,7\text{eV}$ die Photoemission hauptsächlich von Elektronen, die sich in einem Zwischenzustand im Siliziumsubstrat befinden, bestimmt wird, wohingegen die Anregung mit $3,1\text{eV}$ -Photonen zur Emission von Elektronen, die sich im Silberfilm lokalisiert sind, führt. Weitere Einzelheiten, die diese Folgerung bekräftigen und hier nicht erklärt wurden, sind bei KENNERKNECHT 2006 nachzulesen.

Im Vorfeld dieser Arbeit wurden vergleichbare Messungen an einem sehr ähnlichen System durchgeführt. Und zwar wurde der Photodesorptions-Wirkungsquerschnitt von Stickstoffdioxid (NO_2), welches auf dem gleichen

Substrat (Ag/Si(100)) adsorbiert war in Abhängigkeit der Filmdicke bestimmt [AUTZEN 2004, AUTZEN 2006]. Die Silberfilmdicke wurde im Bereich von 5 bis 60nm variiert, und zur Simulation eines unendlichen dicken Films wurde ein Silber-Einkristall verwendet. Der Wirkungsquerschnitt wurde unter senkrechtem Einfall von Licht drei unterschiedlicher Wellenlängen ($\lambda=266\text{nm}$, 355nm und 532nm) bestimmt.

NO_2 adsorbiert an der metallischen Oberfläche in Form von N_2O_4 und NO_2 , wobei es auch zur Bildung von NO und NO_3 kommen kann. Bei der Erwärmung der Oberfläche kommt es zur Desorption von NO_2 und NO . Das TPD-Spektrum von NO_2 ($m/z=46$) weist - wie das von SO_2 - eine deutliche Trennung von Multi- und Monolagenpeak auf. Der Multilagenpeak desorbiert bei etwa 130K und der Monolagenpeak bei etwa 160K. Bei den Messungen wird ausschließlich das Desorptionsverhalten der Monolage untersucht.

Das folgende Bild 6.9 zeigt die gemessenen Photodesorptions-Wirkungsquerschnitte bei den untersuchten Wellenlängen als Funktion der Filmdicke.

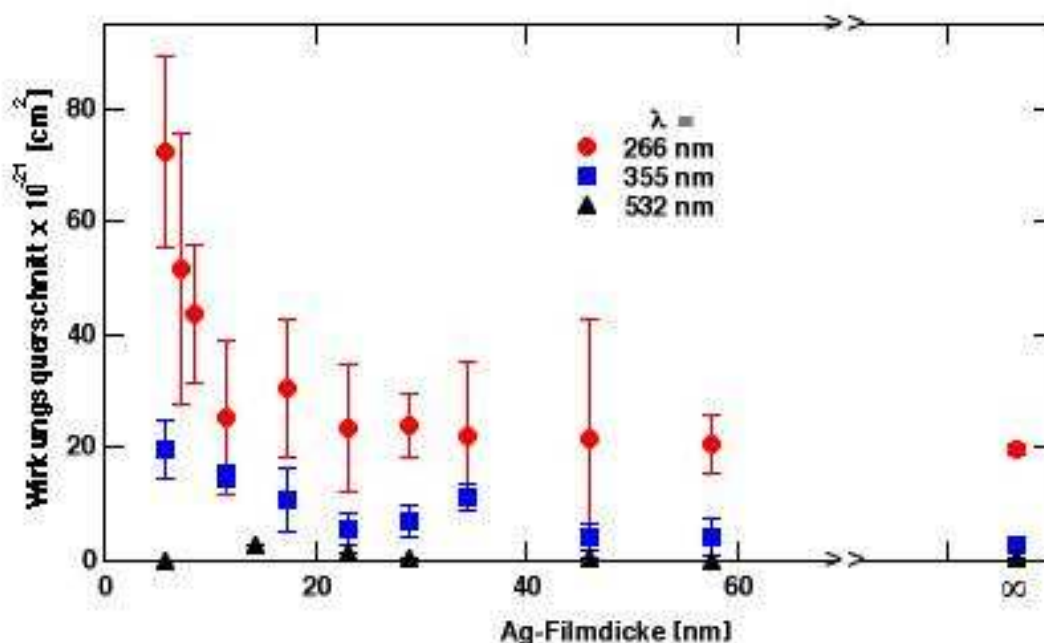


Bild 6.9: Photodesorptions-Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit der Filmdicke bei unterschiedlichen Wellenlängen [AUTZEN 2004]

Zu erkennen ist wie auch bei den Messungen am Schwefeldioxid ein Anstieg des Photodesorptions-Wirkungsquerschnitts bei Photonenenergien von 3,5 eV ($\lambda=355\text{ nm}$) bzw. 4,7 eV ($\lambda=266\text{ nm}$) mit abnehmender Filmdicke. Der Anstieg des Wirkungsquerschnitts beginnt bei Filmen von etwa 20 nm Dicke. Bei einem Film von etwa 5 nm Dicke hat sich der Wirkungsquerschnitt um etwa einen Faktor vier verglichen zum Einkristall vergrößert. Die absoluten Wirkungsquerschnitte σ_{Bulk} liegen mit $2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ bei $\lambda=266\text{ nm}$ und $0,4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ bei $\lambda=355\text{ nm}$ etwa eine Größenordnung unterhalb der Wirkungsquerschnitte des Systems $\text{SO}_2/\text{Ag}/\text{Si}$. Bei Einstrahlung von Photonen mit einer Energie von 2,3 eV ($\lambda=532\text{ nm}$) konnte keine Photodesorption beobachtet und somit auch kein Photodesorptions-Wirkungsquerschnitt bestimmt werden. Da auch die Flugzeitmessungen am Silber-Einkristall unter Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=532\text{ nm}$ keine Desorptionsprodukte nachweisen konnten, ist

davon auszugehen, daß die LUMO-Energie des NO_2 -Ag-Komplexes mindestens 2,3eV oberhalb der Fermi-Energie liegt, so daß erst Photonen mit einer größeren Energie die Desorption von adsorbiertem NO_2 auslösen können.

Zur Untersuchung der Desorptionsprodukte in Abhängigkeit der Filmdicke und Photonenenergie wurden ToF-Messungen durchgeführt.

Es wurde festgestellt, daß die Desorption des Stickstoffmonoxids ($m/z=30$) wie auch des Stickstoffdioxids ($m/z=46$) bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=266\text{nm}$ unabhängig von der Filmdicke ist und in jeweils etwa der gleichen Menge und Geschwindigkeit erfolgt. Die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ des NO beträgt 760m/s und die des NO_2 551m/s.

Bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=355\text{nm}$ kommt es ebenfalls zur Desorption von NO und NO_2 , allerdings tritt beim Signal des NO_2 ein weiterer Desorptionskanal auf, der aufgrund seiner Geschwindigkeitsverteilung der Desorption von Dimeren des NO_2 (N_2O_4) zugeschrieben wird. Der Anteil der detektierten Dimere nimmt mit abnehmender Schichtdicke zu. Eine Änderung der Intensität des NO_2 - und NO-Signals wird nicht beobachtet. Die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ des NO beträgt 716m/s und die des NO_2 405 bzw. 270m/s.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Messungen am System SO_2 auf Si/Ag und die am System NO_2 auf Si/Ag sehr viele Gemeinsamkeiten aufweisen: So ist bei Einstrahlung von Licht der Wellenlängen $\lambda=266\text{nm}$ und 355nm ein Anstieg des Photodesorptions-Wirkungsquerschnitts mit abnehmender Silberfilmdicke zu verzeichnen. Das Ansteigen des Wirkungsquerschnitts setzt bei etwa 20nm dicken Filmen ein. Bei sehr dünnen Filmen mit einer Dicke von etwa 5nm ist der Wirkungsquerschnitt drei bis viermal so groß wie beim Silber-Einkristall. Die Photodesorptionsprodukte sind unabhängig von der Filmdicke. Bei beiden untersuchten Systemen muß die Desorption durch Einstrahlung von Photonen mit einer Energie von 2,3eV gesondert von den Messungen bei höheren Photonenenergien betrachtet

werden: Im System mit Stickstoffdioxid findet keine Photodesorption statt, und im System mit Schwefeldioxid nur bedingte, d.h. der Wirkungsquerschnitt ist sehr gering und vergrößert sich mit abnehmender Schichtdicke nicht erkennbar. Daraus ist zu schließen, daß die Energie des Adsorbat-Silber-Komplexes oberhalb bzw. im Bereich von 2,3eV liegt.

Obwohl bei den Meßreihen mit Stickstoffdioxid im Gegensatz zu den Meßreihen mit Schwefeldioxid p-dotiertes Silizium verwendet wurde, kann kein größerer Wirkungsquerschnitt beobachtet werden wie es theoretisch anzunehmen ist (vgl. Kapitel 3.3). Dies könnte daran liegen, daß sich bei Filmen mit einer glatten Oberfläche, wie sie hier verwendet werden, die Schottkybarriere nicht richtig ausbilden kann [NIENHAUS 2005]. Somit spielt die Dotierung keine Rolle mehr. Der Grund für den kleinen Wirkungsquerschnitt bei den Stickstoffdioxiduntersuchungen liegt vermutlich in der geringen Wahrscheinlichkeit der Elektronen mit dem Stickstoffdioxid wechselwirken zu können.

Die Vermutung einiger Wissenschaftler, daß das hier beobachtete Phänomen des zunehmenden Wirkungsquerschnitts mit abnehmender Silberfilmdicke auf die Anregung von Oberflächenplasmonen zurückzuführen sein könnte, kann nicht erhärtet werden; im Gegenteil: Es gibt viele Gründe, die dagegen sprechen.

Es existieren zweifelsohne Messungen, die eine Vergrößerung des Photodesorptions-Wirkungsquerschnitts von SO_2 adsorbiert auf einer rauhen Silberoberfläche gegenüber SO_2 adsorbiert auf einer glatten Ag(111)-Oberfläche beweisen [KIDD 2000, BURKE 2005], die vor allem durch die optische Anregung von Silber-Oberflächen-Plasmonen-Resonanzen an Oberflächen-Rauhigkeiten bedingt ist. Solche Rauhigkeiten müssen in einer Größenordnung von Nano- bis Mikrometern liegen, um die Anregung von Plasmonen zu unterstützen. Zu der Herstellung einer entsprechend unebenen Oberfläche muß die Silber-Oberfläche sehr energiereichem und ausdauerndem Ionen-Bombardement einer Sputterkanone ausgesetzt werden. Solch eine Oberfläche

weist im LEED keine Beugungsmuster auf. Die in der hier vorliegenden Arbeit verwendeten Filme zeigen die für Silber charakteristischen Beugungsbilder, und auch die AFM-Aufnahmen zeigen keine Krater und ähnliches.

Kidd et al. stellten fest, daß die Vergrößerung des Photodesorptions-Wirkungsquerschnitts eine Funktion der eingestrahlten Wellenlänge ist und im Bereich von 320 bis 400nm auftritt. Das Maximum der Vergrößerung liegt bei etwa 340nm [KIDD 2000]. Die Konsequenz, die sich aus dieser Tatsache für die hier vorliegende Arbeit ergibt, ist, daß – vorausgesetzt das beobachtete Phänomen ist auf die Anregung von Oberflächen-Plasmonen zurückzuführen – bei der Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 335nm der Wirkungsquerschnitt deutlich größer sein müßte als bei 266nm. Genau das Gegenteil ist jedoch der Fall: Der Wirkungsquerschnitt für 266nm ist nahezu 10mal so groß wie für 355nm.

Es gibt noch weitere Argumente, die dagegensprechen, daß die Anregung von Plasmonen ursächlich für den erhöhten Wirkungsquerschnitt ist: Die optischen Absorptionseigenschaften von rauhen Silberoberflächen unterscheiden sich von denen glatter Silberfilme [KIDD 2000]. In der vorliegenden Arbeit kann allerdings gezeigt werden, daß die optischen Eigenschaften der verwendeten Filme sehr gut mit entsprechenden Literaturdaten für glatte Filme übereinstimmen. Desweiteren unterscheiden sich die TPD-Spektren von rauhen Filmen stark von denen glatter Filme [BURKE 2005]. Die in dieser Arbeit verwendeten Filme weisen eindeutig die Charakteristika der TPD-Spektren glatter Filme auf.

Somit liegen genug Hinweise vor, die gegen die Vermutung, die Anregung von Oberflächen-Plasmonen sei die Ursache für den vergrößerten Wirkungsquerschnitt, sprechen.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Untersuchung der Photodesorption von Schwefeldioxid auf ultradünnen Silberfilmen, welche auf einem Siliziumsubstrat aufgedampft sind, eingesetzt, um Aufschluß über die Elektronendynamik solcher System zu bekommen. Wie sich in den vergangenen Jahren herausstellte, wird die Photochemie hauptsächlich durch einen substratvermittelten Mechanismus ausgelöst, bei dem im System heiße Elektronen angeregt werden, die mit dem Adsorbat wechselwirken, falls dieses ein erreichbares Affinitätsniveau besitzt. Dieser Mechanismus wird von drei Faktoren bestimmt,

1. von der Eindringtiefe des Lichts im System,
2. von der freien Weglänge der angeregten Elektronen und
3. von der Wahrscheinlichkeit, daß die angeregten Elektronen zum Adsorbat gelangen.

Der Einsatz eines Metall-Halbleiter-Schichtsystems machte es möglich, die oben genannten Faktoren durch Variation der Metallfilmdicke voneinander getrennt zu betrachten und so detaillierteren Einblick in die Dynamik des Adsorbat-Substrat-Systems zu gewinnen.

Wichtig war die Präparation eines glatten und geschlossenen Metallfilms von variabler Dicke. Dies gelang durch das Einhalten eines besonderen Reinigungszykluses des Substrats und eines bestimmten Aufdampfprozederes des Metalls. Die Oberflächenbeschaffenheit der Filme wurde durch AFM-Untersuchungen und LEED-Bilder geprüft, und die Aufnahmen beweisen das gelungene Aufwachsen eines atomar flachen, epitaktischen Films gewünschter Struktur.

Gemessen wurde die Abhängigkeit des Photodesorptions-Wirkungsquerschnitts des Systems $\text{SO}_2/\text{Ag}(111)/\text{Si}(100)$ von der

Silberfilmdicke. Diese Abhängigkeit wurde bei drei unterschiedlichen Wellenlängen ($\lambda=266\text{nm}$, $\lambda=355\text{nm}$ und $\lambda=532\text{nm}$) unter senkrechtem Lichteinfall und zusätzlich unter schrägem Lichteinfall bei $\lambda=266\text{nm}$ ermittelt. Es ergibt sich, daß der Photodesorptions-Wirkungsquerschnitt für alle Wellenlängen bei Filmen, die dicker als etwa 30nm sind, jeweils einen konstanten Wert besitzt; er beträgt bei $\lambda=266\text{nm}$ etwa $20 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$, und er verkleinert sich mit zunehmender Wellenlänge um jeweils etwa eine Größenordnung. Interessant ist der zu beobachtende Anstieg des Wirkungsquerschnittes $\lambda=266\text{nm}$ und $\lambda=355\text{nm}$ mit abnehmender Filmdicke. Er ist bei einem 5nm dicken Film etwa um den Faktor 3 bis 4 größer als der eines Silber-Einkristalls. Dieses Phänomen kann bei $\lambda=532\text{nm}$ nicht festgestellt werden. Die Messungen unter schrägem Lichteinfall zeigen einen noch stärkeren Anstieg des Photodesorptions-Wirkungsquerschnittes mit abnehmender Filmdicke. Durchgeführte ToF-Messungen zeigen unterschiedliche Translationsenergien der desorbierenden Moleküle für $\lambda=266\text{nm}$ bzw. $\lambda=355\text{nm}$ und $\lambda=532\text{nm}$ und führen so zu der Annahme, daß bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda=532\text{nm}$ ein weiterer noch unerklärter Mechanismus die Photodesorption beeinflusst als bei den beiden kürzeren Wellenlängen.

Bestätigung finden die Meßergebnisse durch ein selbst entwickeltes Modell, welches die Anzahl der heißen Ladungsträger berechnet, die mit dem Adsorbat in Wechselwirkung treten können. Dieses Modell berücksichtigt die Menge der absorbierten Photonen im Silber und Silizium, welche neben den Substrateigenschaften von der Filmdicke und der eingestrahnten Wellenlänge abhängt, und ermittelt die Anzahl dadurch generierter heißer Ladungsträger, die die Vakuum-Grenzschicht erreichen. Diese Anzahl ist (wiederum) eine Funktion der Silberfilmdicke und der freien Weglänge der Elektronen. Unter der Annahme, daß die im Silizium entstehenden Elektronen etwa 10mal effizienter mit dem Adsorbat wechselwirken als die im Silber generierten, entsprechen die Modellvorhersagen den experimentellen Werten. Vorallem für

$\lambda=266\text{nm}$ kann eine sehr gute Übereinstimmung beobachtet werden. Der Wert für den Wirkungsquerschnitt bei $\lambda=355\text{nm}$ ist im Experiment kleiner als die Theorie es annimmt. Einen Erklärungsansatz dafür und für die höhere Effizienz der im Silizium entstandenen Elektronen liefert eine Betrachtung der oberflächenprojizierten Bandstrukturen von Silber und Silizium.

Da bei Einstrahlung von $\lambda=355\text{nm}$, was einer Energie von $3,5\text{eV}$ entspricht, der gemessene Photodesorptions-Wirkungsquerschnitt geringer ist als erwartet, wird vermutet, daß das Affinitätsniveau des Adsorbats in genau diesem Energiebereich liegt, so daß die Energie der heißen Ladungsträger nicht immer ausreicht, um mit dem Adsorbat wechselwirken zu können. Die oberflächenprojizierte Bandstruktur von Silber(111) weist in $\bar{\Gamma}$ -Richtung von $-0,4$ bis 4eV (bezogen auf das Fermi-niveau) eine maximale Bandlücke auf, die mit zunehmender Parallelkomponente des k -Vektors schmaler wird. Somit läge das Affinitätsniveau genau in der Bandlücke, und die Wahrscheinlichkeit, daß Elektronen aus dem Silber mit entsprechender Energie angeregt werden können ist in $\bar{\Gamma}$ -Richtung klein. Sie wächst mit größerer Parallelkomponente des k -Vektors (\bar{M} -Richtung), allerdings reduziert sich dadurch die Wahrscheinlichkeit des Anhängens des Elektrons an das Adsorbat. Silizium(100) hingegen besitzt in $\bar{\Gamma}$ -Richtung eine minimale Bandlücke von $1,1\text{eV}$. Es können somit im Silizium Elektronen adäquater Energie angeregt werden, denen es möglich ist den Silberfilm zu durchtunneln und zum Adsorbat zu gelangen.

Die Vermutung, daß die mit dem Adsorbat wechselwirkenden Elektronen hauptsächlich aus dem Silizium stammen, wird durch kürzlich durchgeführte 2PPE-Messungen bestätigt.

Das unter anderem hier gewonnene Meßergebnis, die Zunahme des Photodesorptions-Wirkungsquerschnitts mit abnehmender Filmdicke, untermauert die Überlegungen von Zhdanov et al., nach denen sich der Photodesorptions-Wirkungsquerschnitt eines Metall-Halbleiter-Schichtsystems

bei geringen Filmdicken um etwa einen Faktor 10 (verglichen zum Wirkungsquerschnitt des Bulkmetalls) vergrößert.

Literaturverzeichnis

- [ABALLE 2001] Aballe, L., C. Rogero, P. Kratzer, S. Gokhale, K. Horn (2001), *“Probing Interface Electronic Structure with Overlayer Quantum-Well Resonances: Al/Si(111)”*, Phys. Rev. Lett. **87**, 1568011-1568014
- [AESCHLIMANN 2000] Aeschlimann, M., M. Bauer, S. Pawlik, R. Knorren, G. Bouzerar, K. H. Bennemann (2000), *“Transport and dynamics of optically excited electrons in metals”*, Appl. Phys. A **71**, 485-491
- [AHNER 1990] J. Ahner, A. Effendy, K. Vajen, H.-W. Wassmuth, *„ Chemisorption and multilayer adsorption of SO₂ on Ag(111) and Ag(111)”*, Vacuum **41**, no. 1-3, 98
- [ANTONIEWICZ 1980] Antoniewicz, P. R. (1980), *“Model for electron- and photon-stimulated Desorption”*, Phys. Rev. B **21**, 3811-3815
- [ATKINS 1990] Atkins, P. W. (1990), *“Physikalische Chemie”*, 2. korr. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 791-796
- [AUTZEN 2004] Autzen, *„Zur Photodesorptionsdynamik von Stickstoffdioxid an ultradünnen Silberfilmen auf Silizium”*, Dissertation Fachbereich Chemie Universität Duisburg-Essen

- [AUTZEN 2006] O. Autzen, C. Wesenberg und E. Hasselbrink, „*Photochemistry on thin metal films: Probe of electron dynamics in metal-semiconductor heterosystems*“, Rev. Lett. **96**, issue 19 (2006)
- [BORISOV 2001] A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, A. K. Kazansky, E. V. Chulkov, V. M. Sildin und P. M. Echenique, „*Long-Lived Excited States at Surface: Cs/Cu(111) and Cs/Cu(100) Systems*“, Phys. Rev. Lett. **86**, 488
- [BURKE 2005] D. J. Burke, T. Vondrak, S. R. Meech, „*Photodesorption and photochemical dynamics on roughened silver: Sulphur dioxide and carbonyl sulphide*“, Surf. Sci. **585**, 123-133
- [CASTRO 1991] Castro, M. E., J. M. White (1991), „*Photochemistry of SO₂ on Ag(111)*“, J. Chem. Phys. **95**, 6057-6065
- [CHADI 1979] Chadi, D.J., „*Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces*“, Phys. Rev. Lett. **43** (1), 43-47
- [CORNU 1975] Cornu, A., R. Massot (1966), „*Compilation of Mass Spectral Data*“, Heyden & Son Ltd., London
- [DAVIS 1976] Davis, L. E., N. C. Mac Donald, P. W. Pamberg, G. E. Riach, R. E. Weber (1976), „*Handbook of Auger Electron Spectroscopy*“, 2nd Ed., Physical Electronics Industries, Minnesota
- [EDWARDS 1981] D. K. Edwards, „*Finite Element embedding with optical interference*“, Int. J. Heat Mass Transfer. **25**, 815-821

- [FUSTER 1990] Fuster, G., J. M. Tyler, N. E. Brener, J. Callaway, D. Bagayoko (1990), "*Electronic structure and related properties of silver*", Phys. Rev. B **42**, 7322-7328
- [HAASE 1997] J. Haase, "*Structural studies of SO₂ adsorption on metal surfaces*", J. Phys.: Condens. Matter **9**, 3847
- [HENZLER 1994] Henzler, M., W. Göpel (1994), "*Oberflächenphysik des Festkörpers*", 2. Auflage, B. G. Teubner-Verlag, Stuttgart
- [HORN-VON-HOEGEN 1995] Horn-von-Hoegen, M., T. Schmidt (1995), "*Lattice accommodataion of low-index planes: Ag(111) on Si(100)*", Phys. Rev. B **52**, 10764
- [HOWE 2000] P.-T. Howe, H.-L. Dai, "*Translational Energy Distribution on Hot Electron Mediated Photodesorption: A One Dimensional Quantum Mechanical Calculation of NO/Pt(111) and SO₂/Ag(111)*", Surf. Sci. **451**, S. 12-21
- [KENNERKNECHT 2006] C. Kennerknecht, S. Dantscher, W. Pfeifer, O. Autzen, C. Wesenberg, E. Hasselbrink, "*Electron dynamics in a heterogeneous system: Ag films on Si(100)*", submitted
- [KENNERKNECHT 2006a] C. Kennerknecht, "*Ultraschneller Ladungstransfer und Energierelaxation an Grenzflächen*", Dissertation

- [KIDD 2000] R.T. Kidd, D. Lennon and S.R. Meech, "*Surface plasmon enhanced substrate mediated photochemistry on roughened silver*", J. Chem. Phys. **113**, Nr. 18 (2000)
- [KING 1975] King, D. (1975), "*Thermal desorption from metall surfaces: a review*", Surf. Sci. **47**, 384-402
- [KLEYN 2003] Kleyn, A.W. (2003), "*Molecular beams and chemical dynamics at surfaces*", Chem. Soc. Rev. **32**, 87-95
- [KUBBY 1996] Kubby, J.A., Boland, J.J., Surf. Sci. Rep. **26** (1996) 61-204
- [LISOWSKI 2003] Lisowski, M., P. A. Loukakos, U. Bovensiepen, M. Wolf (2003), "*Femtosecond dynamics and transport of optically excited electrons in epitaxial Cu films on Si(111) 7x7*", Appl. Phys. A, in press
- [MENZEL 1964] Menzel, D., R. Gomer (1964), "*Desorption from metal surfaces by low-energy electrons*", J. Chem. Phys. **41**, 3311-3328
- [MÖDL 1987] Mödl, A. (1987), "*Dynamik der Streuung und Bildung von NO-Molekülen an Germanium-Oberflächen: Zustandsspezifische Untersuchung der Energieverteilung*", Dissertation im Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin
- [MÖNCH 1995] Mönch, W. (1995), "*Semiconductor Surfaces and Interfaces*", 2nd Ed., Springer Series in Surface Sciences **26**, 306-329

- [MORGAN 1992] Morgan, S. J., R. H. Williams, J. M. Mooney (1992), "*An XPS study of thin Pt and Ir silicide overlayer formation on Si(100)2x1 surfaces*", Appl. Surf. Sci. **56-58**, 493-500
- [MÜLLER 2003] T. Müller, H. Nienhaus, J. Appl. Phys. **93** (2003), 924
- [NIENHAUS 2005] H. Nienhaus, persönliche Mitteilung
- [PEREMANS 1993] Peremans, A., K. Fukutani, K. Mase, Y. Murata (1993), "*Photodesorption of NO from Pt(001) at $\lambda=193, 248$, and 352 nm* ", Phys. Rev. B **47**, 4007-4010
- [PRESSLEY 1992] L. A. Pressley, J. Kiss, J. M. White, "*Interaction of Low-Energy Electrons with SO₂ Layers on Ag(111): Comparison to Photochemistry*", J. Phys. Chem. **1992**, 902
- [QUINN 1962] Quinn, J. J., "*Range of Excited Electrons in Metals*", Phys. Rev. **126**, 1453 . (1962)
- [REDHEAD 1964] Redhead, P.A.(1964), "*Interaction of slow electrons with chemisorbed oxygen*", Can. J. Phys. **42**, 886
- [RODRIGUEZ 1990] J. A. Rodriguez, "*The adsorption of nitric oxide, pyridine, and sulfur dioxide on silver: a quantum-chemical study*", Surf. Sci. **226**, 101
- [ROVIDA 1981] G. Rovida, F. Pratesi, "*Sulfur overlayers on the low-index faces of silver*", Surf. Sci. **104**, 609

- [RUBAHN 1999] Rubahn, H.-G. (1999), *“Laser Applications in Surface Science and Technology”*, John Wiley & Sons, Weinheim • New York, 63-67
- [RUBLOFF 1980] Rubloff, G. W., P. S. Ho, J. F. Freeouf, J. E. Lewis (1980), *“Chemical bonding and reaction at the Pd/Si interface”*, Phys. Rev. B **23**, 4183-4196
- [SCHMIDT 1994] Schmidt, T. (1994), *“Epitaxie von Silber(111) auf Silizium(001)”*, Diplomarbeit, vorgelegt im Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover
- [SHI 2000] Shi, J., D. Kojima, M. Hashimoto (2000), *“The interaction between platinum films and silicon substrates: Effects of substrate bias during sputtering deposition”*, J. Appl. Phys. **88**, 1679-1683
- [SINGH 1994] J. Singh, *“Semiconductor Devices – Basic Principles”*, McGraw-Hill, Inc. (1994), ISBN: 0-07-057625-4
- [SUN 1993] Sun, Z.-J., S. Gravelle, R. S. Mackay, X.-Y. Zhu, J. M. White (1993), *“Hot carrier induced photodesorption dynamics of SO₂ from Ag(111)”*, J. Chem. Phys. **99**, 10021-10033
- [WANG 1994] Wang, Y., M. J. Bronikowski, R. J. Hamers, *“An atomically resolved scanning tunneling microscopy study of the thermal decomposition of disilane on Si(001)”*, Surf. Sci. **311**, 64-100

- [WASSMUTH 1993] H.-W. Wassmuth, J. Ahner, M. Höfer, H. Stolz, „*Interaction of SO₂ with single crystal metal surfaces*“, Surf. Sci. **42**, 257
- [WULFHEKEL 1997] Wulfhekel, W. (1997), „*Kinetic growth manipulation during molecular beam epitaxy*“, Forschungszentrum Jülich, Report JUL-3434
- [ZHDANOV 1999] Zhdanov, V.P. and B. Kasemo (1999), „*Substrate-mediated photoinduced chemical reactions on ultrathin metal films*“, Surf. Sci. **432**, L599-L603
- [ZIMMERMANN 1995] Zimmermann, F.M., W. Ho (1995), „*State resolved studies of photochemical dynamics at surface*“, Surf. Sci. Rep. **22**, 127-247

Veröffentlichungen

O. Weiße, C. Wesenberg, M. Binetti, E. Hasselbrink, C. Corriol, G.R. Darling and S. Holloway; „ *Incidence angle dependence of scattering and dissociation of O₂ on Al(111): Possible weakly bound molecular precursors*”; J. Chem. Phys. **118** (2003) p. 8010-8015

K. Laß, M. Binetti, O. Weiße, C. Wesenberg and E. Hasselbrink, „*Evidence for oxygen abstraction from NO₂ upon thermal scattering from an Al(111) surface*”; Appl. Phys. A **78**, 201-204 (2004)

H. Ambaye, J.R. Manson, O. Weiße, C. Wesenberg, M. Binetti, E. Hasselbrink, „*Scattering of O₂ from Al(111)*”; J. Chem. Phys. **121**, 1901-1909 (2004)

C. Kennerknecht, S. Dantscher, W. Pfeiffer, O. Autzen, C. Wesenberg and E. Hasselbrink; „*Electron dynamics in a heterogeneous system: thin Ag films on Si (100)*”; Surf. Sci. (2006) (accepted)

O. Autzen, C. Wesenberg and E. Hasselbrink, „*Photochemistry on Thin Metal Films: Probe of Electron Dynamics in Metal-Semiconductor Heterosystems*”; Phys. Rev. Lett. **96**, issue 19 (2006)

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei folgenden Menschen, die mir beim Erstellen dieser Arbeit geholfen und Beistand geleistet haben:

bei **Eckart** für die prinzipielle Durchführung und die Freiheiten in Raum und Zeit,

bei **Elke** für die Unterstützung von A wie Arbeitsunfall über S wie Stickstoff nachfüllen bis Z wie Zuspruch,

bei **Hans** vor allem für seine Dienste als Rettungssanitäter bei technischen Unfällen,

bei **Kristian** für seine immer vorhandene ausdauernde Hilfsbereitschaft und kompetente Hilfe,

bei **Dedi** für die Maple-Angelegenheit

und bei allen anderen netten Menschen aus dem Arbeitskreis, die nicht namentlich erwähnt oder gar zu erwähnen vergessen wurden.

Mein weiterer Dank gilt **Herrn Rieppel** für den adrenalin-fördernden Frühsport, **Andreas** für seine Weltoffenheit und Inspiration, meinen **Eltern** für die Mutter-und-Kind-/Mutter-ohne-Kind-/Kind-ohne-Mutter-Versorgung, **Moritz** für die Besinnung auf das Wesentliche und **Volker**, der vom Frühsport bis zur Abendgabe an allem teilgenommen hat.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Essen, 30. Mai 2006

Claudia Wesenberg